

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel FETIZON

1^{ère} THÈSE - "Contribution à l'étude des dicétones 1-4".

2^{me} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

soutenues le 17 Juin 1955 devant la Commission d'examen

MM. DUPONT
PRÉVOST
DAUDEL

Président

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel FETIZON

1^{ère} THÈSE - "Contribution à l'étude des dicétones 1-4".

2^{me} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

soutenues le 17 Juin 1955 devant la Commission d'examen

MM. DUPONT
PRÉVOST
DAUDEL

Président

Examineurs

FACULTE des SCIENCES de l' UNIVERSITE de PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen..... J. PERES

G. JULIA	T Anal. sup. & Algèbre sup.	de CUGNAC	Biologie végétale (PCB)
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	Mle CAUCHOIS	T Chimie physique
F O C H	T Méc. phys. et Expérimentale	THELLIER	T Physique du Globe
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	AUDUBERT	T Electrochimie
de BROGLIE	T Théories physiques	L'HERBIER	T Génétique
J O B	T Chimie générale	GRIVET	T Radioélectricité
PRENANT	T Anat. & Histol. comparées	PONCIN	T Méc. des fluides
GARNIER	T Géométrie supérieure	THIRY	T Méc. appliquée
PERES	T Méc. des fluides & appl.	DUBREIL	T Arith. & théor. des nombres
LAUGIER	T Physiologie générale	QUELET	T Chimie organique
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
RARRABE	T Géol. struct. & Géol. appliquée	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
G. DARMOIS	T Cal. des prob. & Phys. Math.	CUVILLIER	T Géol. struc. & Géol. appl.
J. BOURCART	T Géogr. Phys. & Géol. dynam.	J U N G	T Pétrographie
PLANTEFOL	T Botanique	TRILLAT	T Micros. & diffrac. électron.
GRASSE	T Evol. des êtres organisés	VIEMANN	T Chimie organ. structurale
PREVOST	T Chimie organique	JACQUINOT	T Spectrosc. & Phys. Céleste
BOULIGAND	T Appl. de l'analyse à la Géom.	W A S S Y	Physique de l'atmosphère
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DESTOUCHES	Théories physiques
W Y A R T	T Minéralogie	M. PRUVOST	T Géologie
TEISSIER	T Zoologie	A M I E L	T Chimie (PCB)
MANGENOT	T Biologie végétale	HOCART	T Minéralogie
P. AUGER	T Physique quantique & rel.	J. P. MATHIEU	T Physique (PCB)
MONNIER	T Physiol. des fonctions	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B)
PIVETEAU	T Géologie	M A Y	Biologie animale (P.C.B)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CHOQUET	T Calc. diff. & Intégral
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	FELDMANN	Biologie (PCB)
LAFFITTE	T Chimie générale	GUIGNIER	T Physique (PCB)
FAVARD	T Mécanique générale	J O S T	T Biologie (PCB)
COULOMB	T Physique du Globe	FORTET	T Calc. des probabilités
Mle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B)	SCHWARTZ	T Méth. Mathém. de la Physique
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHOUARD	T Physiologie végétale
P. DRACH	T Zoologie	MALAVARD	T Aviation
KASTLER	T Physique	BRELOT	T Calcul différentiel
EPHRUSSI	T Génétique	NORMANT	T Chimie (PCB)
WURMSER	T Biol. Physico-chimique	BENARD	T Chimie (PCB)
RIVIERE	T Géologie (SPCN)	BUVAT	T Botanique (ENS)
GAUTHERET	T Biol. végétale (PCB)	DUGUE	T Statist. mathématiques
LUCAS	T REcherches physiques	GELOS	Chimie (SPCN)
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ARNULF	T Optique appliquée	ULRICH	T Physiologie végétale
M. MORAND	T Physique	MARECHAL	T Optique théor. et appl.
SOLEILLET	T Physique	KIRRMANN	T Théories chimiques
FORTIER	T Méc. expér. des fluides	CHADEFAUD	Botanique
DANJON	T Astronomie	DESTRIAU	Physique (MPC)
FROMAGEOT	T Chimie biologique	Mle le BRETON	Physiologie générale
LAPORTE	T Phys. génér & radioactivité	SALEM	Mathématiques générales
JANET	T Méc. anal. & Méc. céleste	LELONG	T Mathématiques générales
PETIT	T Biologie maritime	DEVILLIERS	Anat. & Histol. comparées
QUENEY	T Météo. & dyn. atmosphér.	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
GALLIEN	T Embryologie	FRANÇON	Physique (MPC)
AICHHORN	T Biologie végétale (PCB)	GLANGEAUD	T Géogr. phys. & Géologie dynamique

.....

GODEMENT	T Mathématiques (MPC)
PESOT	T Calcul des probabilités
E.ROCH	Géologie
SCHATZMANN	Astrophysique
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
JOLIOT	T Physique nucléaire et radioactivité

Secrétaire général.....C. MONIER

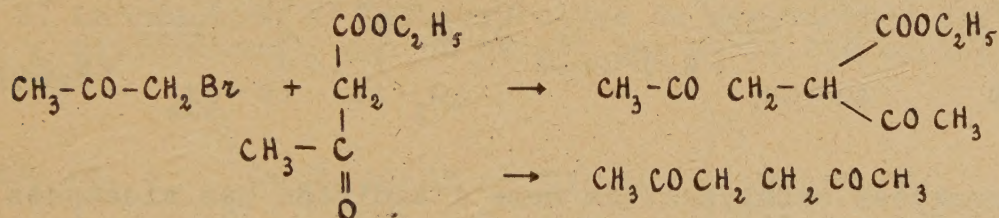
I N T R O D U C T I O N

Bien que connues depuis longtemps, les dicétones 1-4 sont encore difficilement accessibles. Ces composés sont des intermédiaires intéressants dans la synthèse d'hétérocycles variés : furannes, pyrroles, thiofènes, pyridazines, et de cyclopenténones (préparation de substances possédant un cycle à cinq atomes : sesquiterpènes, azulènes, série de la jasmone, etc.....).

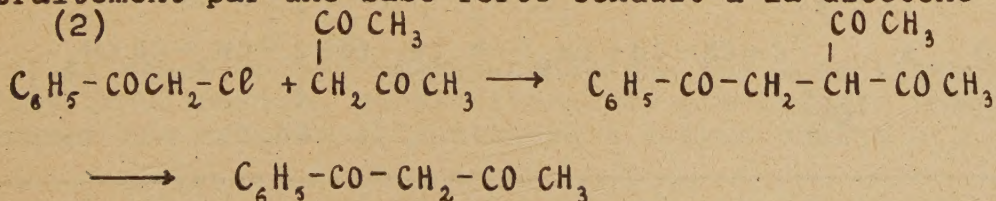
Le présent travail développe une étude critique d'un procédé de synthèse des dicétones, déjà ancien, en introduit deux nouveaux, et rassemble diverses constantes physiques (dérivés cristallisés, données spectrales) permettant la caractérisation de ces substances.

Juqu'à maintenant, les dicétones ont été préparées :

a) par condensation d'une cétone α -halogénée sur un ester β -cétonique, puis saponification et décarboxylation (1) :



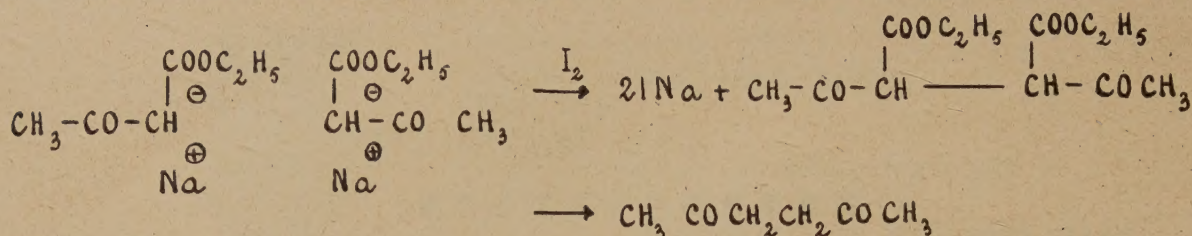
b) par condensation d'une cétone halogénée sur une β -dicétone; un traitement par une base forte conduit à la dicétone :



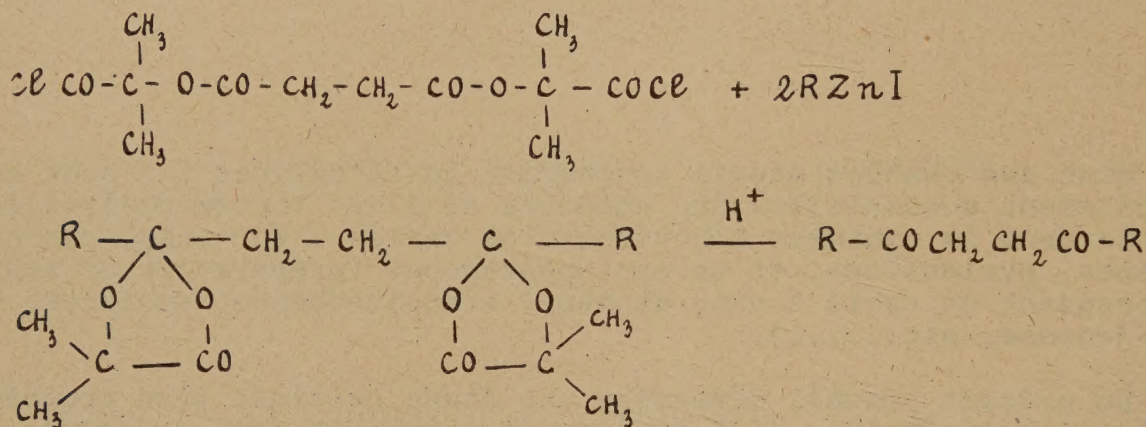
(1).- Paal Ber. 1885-18-58; Kapf et Paal Ber. 1888-21-3053.

(2).- March C.R. 1901-133-45 ; Ann. de Chimie 1902-26-353 ; Bodforss Ber. 1918-51-198.

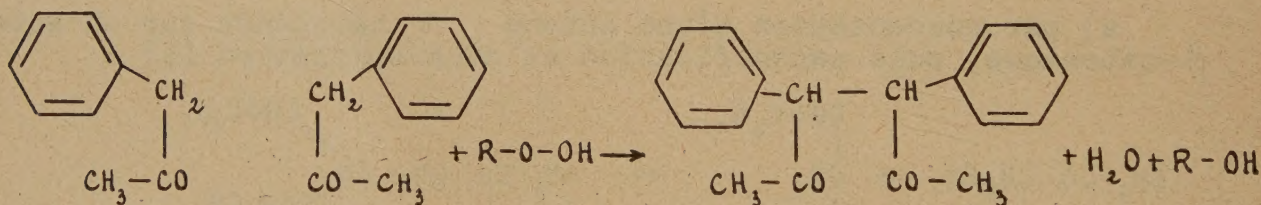
c) les dérivés sodés des esters β -cétoniques, traités par l'iode, donnent des esters diacylsucciniques, d'où on passe aux dicétones (3) :



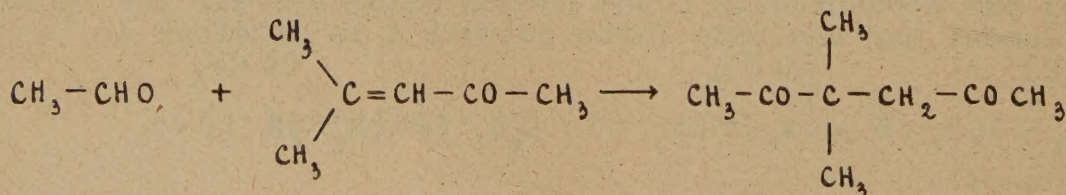
d) Blaise prépare le dipropionyléthane par la suite de réactions suivantes (4) :



e) plus récemment, on a préparé des dicétones 1-4 symétriques par décomposition thermique d'un peroxyde dans une cétone (5) :

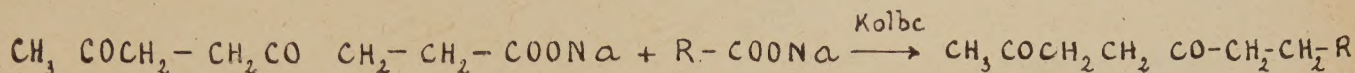


f) les peroxydes catalysent de même l'addition des aldéhydes sur les cétones éthyléniques (6) :

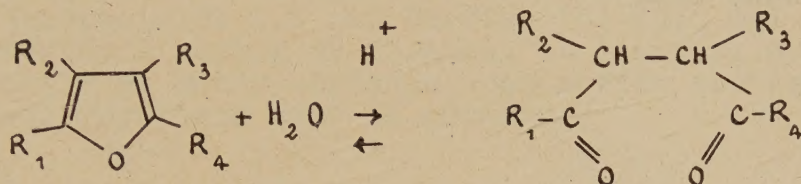


-
- (3).- Knorr et Haber Ber. 1894-27-1135 Knorr et Scheidt Ber. 1894-27-1167 Ann. 1896-293-70.
 (4).- Blaise C.R. 1914-158-504.
 (5).-M.S. Kharasch, H.C. McBay et W.F. Urry J.Am.Chem.Soc. 1948-70-1269 ; M.S.Kharasch U.S.P.2.477.621 C.A. 1949-43-9081 ; C.G. Moore J.Chem.Soc. 1951-236.
 (6).- T.M. Patrick J.Org.Chem. 1952-17-1269

g) l'électrolyse d'un mélange des sels de sodium d'acides gras et d'acide δ -acétonyllévulique a permis à Hunsdiecker d'obtenir quelques dicétones 1-4 (7) :



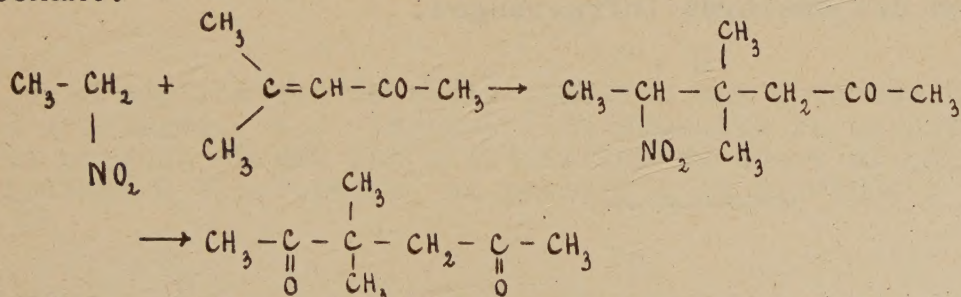
h) la coupure hydrolytique des furannes, qui est étudiée en détail plus loin, est finalement une des meilleures préparations des dicétones linéaires :



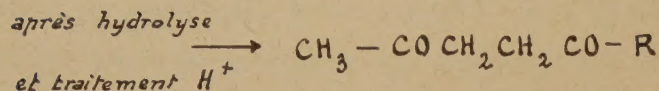
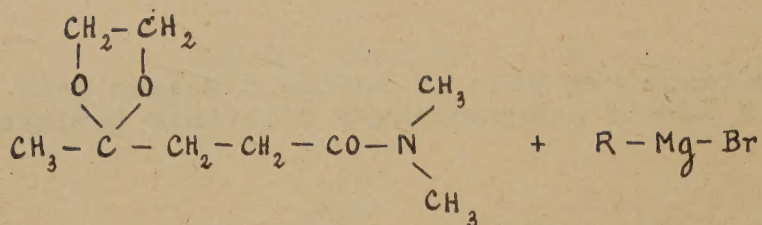
On a étudié successivement trois synthèses différentes :

a) la coupure hydrolytique des furannes. Cette réaction, connue depuis longtemps, n'avait pas fait l'objet d'un examen d'ensemble. On a montré qu'elle était moins générale qu'on ne le supposait. Chemin faisant, divers résultats spectroscopiques, intéressant la Chimie des furannes, ont été rassemblés.

b) La réaction de Nef (hydrolyse du dérivé sodé de la forme "aci" d'une γ -nitrocétone), qui ne paraît pas avoir été appliquée jusqu'à maintenant:



c) La réaction des organomagnésiens sur l'éthylènegétyl de la N-diméthyllévulinamide, particulièrement avantageuse quand il s'agit de préparer des cétones aliphatiques à longue chaîne :



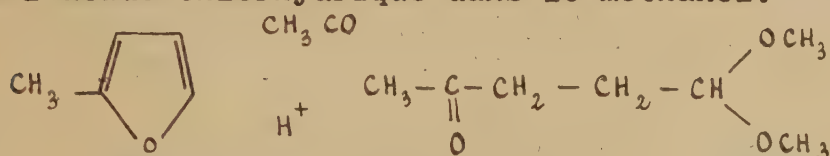
Cette dernière méthode, d'ailleurs susceptible de perfectionnements, paraît tout à fait générale. On a joint une courte étude de quelques dérivés cétoniques du type I, qu'on peut rattacher aux énols de l'acide lévulique ou des dicétones 1-4.

Je remercie bien vivement Monsieur ETIENNE, Sous-Directeur au Collège de France, qui a bien voulu prendre en charge les analyses et les spectres ultra-violetts ; ainsi que Monsieur J. GUY, du Laboratoire de Physique Moléculaire de la Faculté de Pharmacie, et Monsieur H. ESPEL, pour la détermination des spectres infra-rouges.

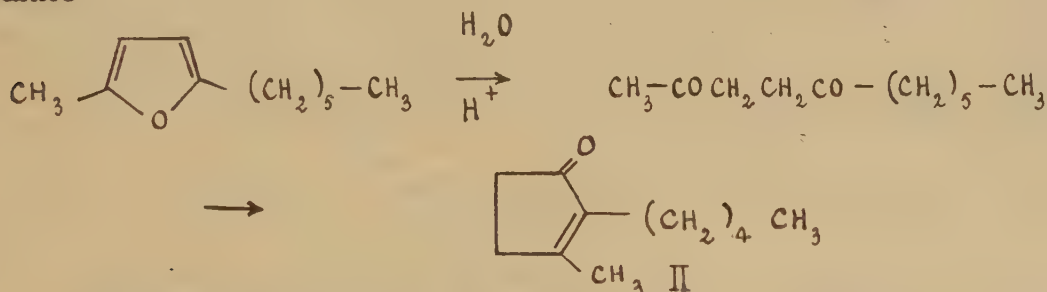
C H A P I T R E I

Les DICETONES 1-4 à PARTIR des FURANNES.

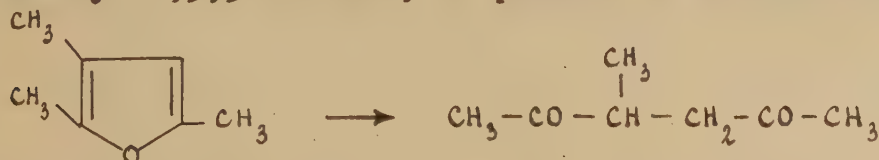
Les furannes ont été soumis pour la première fois à l'hydrolyse en dérivés dicarbonylés 1-4 par Harries (8) (9), qui obtint l'acétal du succinaldéhyde à partir du furanne, et l'acétal de l'aldéhyde lévulique à partir du méthyl-furanne, par action sur ces hétérocycles de l'acide chlorhydrique dans le méthanol:



Plus récemment, Young et Allen (10) obtiennent l'acétonyl acé-
tone avec un rendement de 90 % à partir du diméthyl-2-5-furanne.
Hunsdiecker (11) prépare de la même façon la dihydrojasmone II par
cyclisation de l'undecanedione-2,5, dérivée du méthyl-2-n-hexyl-5-
furanne.



L'application de cette réaction aux furannes trisubstitués a
été envisagée. W.J. Laycock (12) démontre la structure furannique
d'un produit obtenu par distillation du sucre et qui doit être le
triméthyl-2,3,5-furanne, en passant à la dicétone :



(8) .- Ber. 1898-31-37.

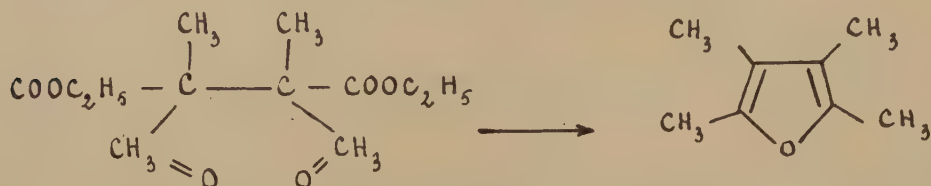
(9) .- pour une revue générale voir : Dunlop et Peters, The Furans
Reinhold, New-Ork 1953- p. 640.

(10) .- Org. Synth. Coll. Vol. p. 219 New-York 1948

(11) .- Ber. 1942- 75B-452.

(12) .- Ann. 1890-258-230.

Par contre, Willstätter (13), en faisant réagir avec l'acide chlorhydrique l'ester III (dans des conditions où le noyau furannique disubstitué est hydrolysé en dicétone) obtient le tétraméthylfuranne (et non la diméthyl-4,4-hexanédione-2-5) :



Harries a d'ailleurs démontré la possibilité de la cyclodesshydratation d'une dicétone en furanne.

Il a paru intéressant d'examiner systématiquement la transformation des furannes en dicétones, tant pour apporter des faits expérimentaux utilisables pour l'étude du mécanisme de la réaction, qu'au point de vue préparatif, les dicétones-1-4asymétriques, par exemple, étant jusqu'à maintenant des substances relativement peu abordables.

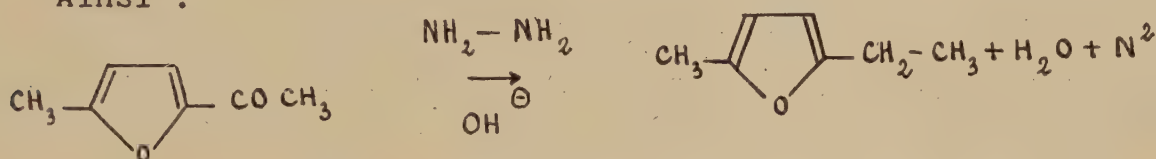
Dans une première partie, on étudiera la préparation des furannes substitués, puis leur caractérisation. La seconde partie sera consacrée à la préparation des dicétones et à leur caractérisation, ainsi qu'à la discussion de l'influence des facteurs structuraux sur la marche de la réaction. On montrera que les furannes 2-5-disubstitués sont transformés intégralement en dicétones ; les furannes 2-3-5-trisubstitués donnent une réaction équilibrée, mais qui permet encore la préparation des dicétones dans des conditions avantageuses ; le tétraméthylfuranne, par contre, ne donne que des traces de diméthyl 3-4 hexanédione 2-5.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION et CARACTERISATION des FURANNES

Sauf le tétraméthylfuranne, et les furannes contenant le groupe isopropyle, dont la préparation est étudiée plus loin, les furannes sont obtenus par réaction de Wolff-Kijner sur une cétone ou un aldéhyde (15).

Ainsi :



L'emploi de cette réaction avait déjà été signalé (16). Toutefois, les rendements sont grandement améliorés, et la manipulation est très simplifiée en opérant au sein d'un solvant hydroxylé à haut point d'ébullition (glycol, di ou triéthylène glycol) susceptible de dissoudre simultanément la cétone, l'hydrazine, et la

(15).- M. Fétizon et P. Baranger C.R. 1953-236-499

(16).- Réduction du furfural : Volff Ann. 1912-394-86; Zelinski et Chuikin C.R. Acad. Sc. U.R.S.S. 1933-60- C.A. 1934-28-2002; Kijner Zhur.obsch.Khim. 1931-I-1212; V.aussi J.Soc.Phys.Chim. russe 1911-43-1563.

Réduction du Formyl-3-furanne : Gilmann et Burtner.J.Am.Chem. Soc. 1933-55-2903.

Réduction du méthyl-4-formyl-3-furanne : Reichstein et Grüssner Helv.Chim.Acta. 1932-15-249.

Réduction de l'hydroxyméthylfurfural : Reichstein et Zschokke Helv.Chim.Acta. 1932-15-249.

Réduction de l'acétylfuranne : Reichstein Helv.Chim.Acta.1930-13-345.

Réduction du diméthyl-2-4-formyl-3-furanne : Reichstein, Zschokke et Syz Helv.Chim.Acta 1932-15-1112.

Réduction du propionylfuranne : Chuikin, Chemastina et Tcherkasova, Zhur.obsch.Khim. 1938-8-674.

Réduction du méthyl-2-acétyl-5-furanne : Chuikin et al. loc.ci.

Réduction du triméthylfurfural : Reichstein, Zschokke et Syz, Helv.Chim.Acta. 1932-15-1112.

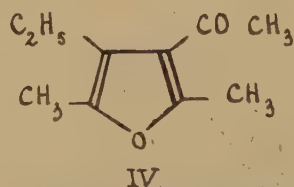
Réduction du méthyl-5-furyl-2-butyraldéhyde Alder et Schmidt Ber. 1943-76-183.

Réduction de la I-(méthyl-5'-furyl-2'-)hexanone-3 Hunsdiecker Ber.1942-75B-447.

soude utilisée comme catalyseur (17), et en distillant le furanne au fur et à mesure de sa formation.

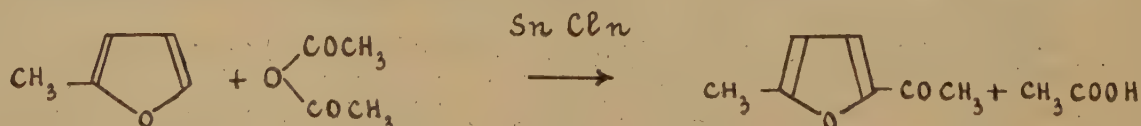
Kijner signale que l'hydrazone du furfural se décompose avec explosion quand elle est traitée à chaud par la potasse sans solvant. La réduction du furfural, conduite dans le glycol, se fait très régulièrement, à condition de régler convenablement le chauffage, faute de quoi on perd le contrôle de la réaction. En suivant le mode opératoire décrit plus loin, on peut sans danger préparer en une seule fois 300 ou 400 gr. de méthylfuranne.

En traitant l'acétyl-3-diméthyl-2,5-éthyl-4-furanne IV pendant 24 heures au bain-marie par l'hydrate d'hydrazine, puis en chauffant à reflux pendant 22 heures (après distillation de l'eau et de l'hydrate d'hydrazine en excès) en présence de potasse, on n'obtient que des traces de furanne. Ce résultat illustre l'influence de l'encombrement stérique sur la marche de la réaction de Wolff-Kijner



L'acyclation du noyau du furanne par les chlorures d'acide ou les anhydrides dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts a été décrite à plusieurs reprises (19).

Parmi les catalyseurs déjà signalés, le tétrachlorure d'étain s'est avéré particulièrement commode. Les rendements obtenus sont élevés, la résinification est peu importante, et l'isolement de la cétone (distillation directe ou entraînement à la vapeur après neutralisation de l'acide formé) se fait sans difficulté (15)



On est donc finalement ramené à la synthèse des 2-alcoyl furannes.

Le méthyl et l'éthylfuranne sont obtenus par réduction du furfural ou de l'acétylfuranne dans les conditions de Wolff-Kijner.

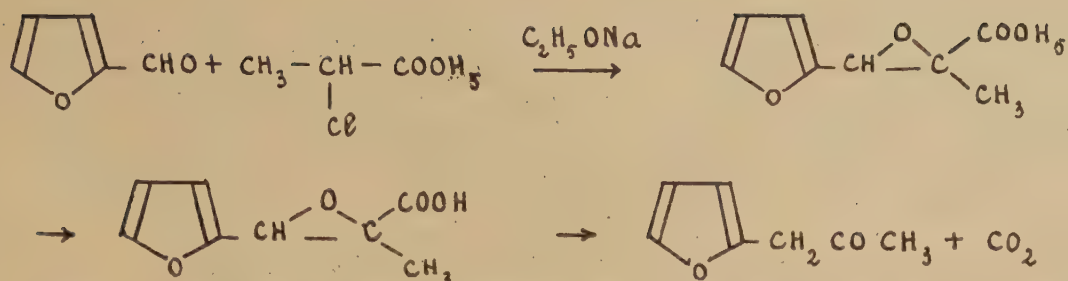
Le propylfuranne peut être préparé de la même manière, mais il est plus économique de réduire la furylacétone, qui résulte d'une réaction de Darzens sur le furfural (20).

(17).- Huang-Minlon J.Am.Chem.Soc. 1948-68-2487.

(18).- Zhur.obsch.Khim. 1931-I-1212.

(19).- V. en particulier, H.D. Hartough et A.I. Kosak J.Am.Chem.Soc. 1947-69-3098.

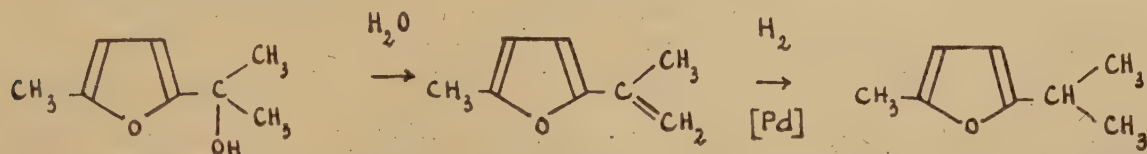
(20).- M. Fétizon et P. Baranger C.R. 1952-234- 2296.



Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler l'ester glycidique intermédiaire; on le transforme dans le ballon qui a servi à le préparer en glycidate de sodium; l'acide libre, très instable, se décarboxyle dès la température ordinaire, et donne directement la cétone.

Introduction du groupe isopropyle sur le noyau furannique.

Le méthyl-2-isopropyl-5-furanne et le diméthyl-2,5-isopropyl-3-furanne sont préparés par hydrogénation des isopropényl-furannes correspondants :



L'alcool tertiaire est facilement déshydraté par chauffage dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium, ou par distillation sous pression ordinaire. Par distillation sur pression réduite, l'alcool V est partiellement déshydraté, ce qui explique qu'on n'ait pas pu obtenir d'échantillon de pureté analytique.

Le méthanol est à rejeter comme solvant pour l'hydrogénation : le furanne est facilement entraîné par la vapeur de ce solvant ; l'éther convient parfaitement (21) ; on a remplacé la platine d'Adams qui sert de catalyseur dans les cas étudiés par Reichstein, par le palladium sur carbonate de strontium, qui ne cause pas d'hydrogénolyse du noyau furannique (22)

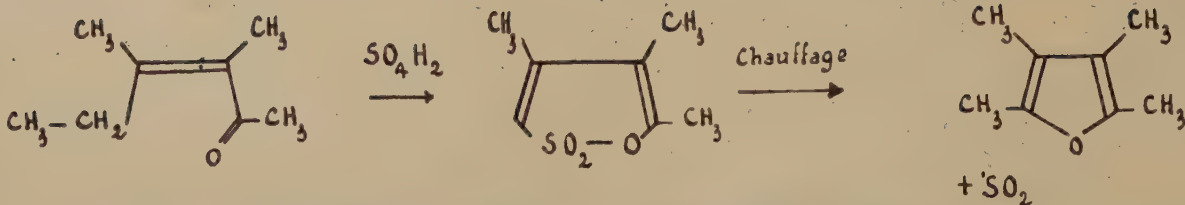
Tétraméthylfuranne. Le tétraméthylfuranne VI a été préparé par la méthode aux sultones de Morel et Verkade (23):

(21).- T.H.Reichstein, H. Zschokke, R. Gehring et G.Roma : Helv. Chim.Acta, 1932-15-118.

(22).- R.J.Rallings et J.C.Smith : J.Chem.Soc. 1953-618.

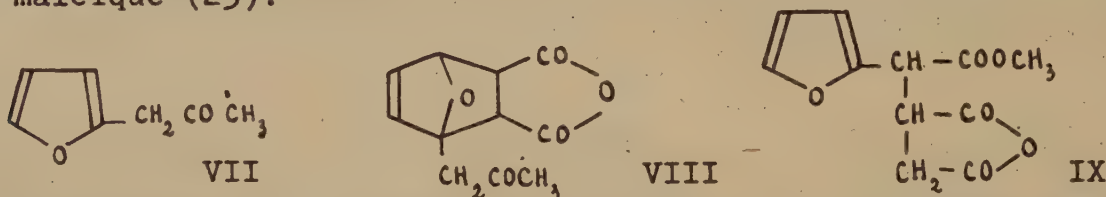
(23).- Morel et Verkade: Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 1948-67-539.

Morel Thèse Delft 1946. V.aussi Treibs Ber. 1937-70- 85



Note sur l'adduct maléique de la furylacétone.

Dans la furylacétone VII, le carbonyle et le noyau ne sont pas conjugués et n'exercent pas l'un sur l'autre d'influence notable : en infra-rouge, la bande de carbonyle est à 1715 cm^{-1} ; les bandes de vibration $\text{C}=\text{C}$ du noyau sont à leur position "normale" pour la monosubstitution (24). On pouvait prévoir que dans ces conditions, le noyau du furanne se comporterait comme un diène vis-à-vis de l'anhydride maléique (25):



On peut en effet isoler une substance F = 147°, décolorant le permanganate, et dont l'analyse correspond à celle d'une combinaison équimoléculaire de la cétone et d'anhydride. Sa structure VIII est bien celle d'un adduct normal, et non celle résultant d'une addition telle que IX.

En effet, le produit F = 147° est thermiquement instable : en fondant, il se décompose, et régénère l'anhydride maléique (isolé par sublimation), et probablement la cétone VII (odeur caractéristique). Cette propriété est commune aux adducts de la série du furanne, dont la structure est par ailleurs bien connue.

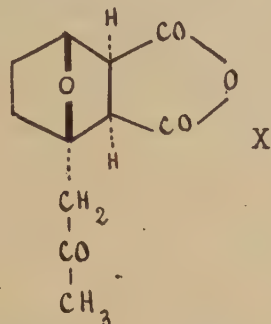
De plus, dans des conditions où le noyau furannique n'est pas attaqué (22), l'hydrogénation catalytique est très rapide, ce qui milite en faveur de la structure VIII. Après absorption d'une molécule d'hydrogène, on isole un produit $F = 110^\circ$, qu'un chauffage à 140° pendant 10 minutes laisse inaltéré et qui ne décolore pas le permanganate. Son spectre infra-rouge ne présente aucune bande dans la région $1500-1680\text{ cm}^{-1}$ (pas de double liaison); par contre, on observe une bande intense dans la région 1100 cm^{-1} (vibration $C-O$) à 1086 et 1098 cm^{-1} , qui se retrouve à 1087 et 1090 cm^{-1} dans le dihydrozdduct maléique du méthyl-2-furanne. La vibration $C-O$ du tétrahydrofuranne donne lieu à une forte absorption à 1076 cm^{-1} (26).

(24).-On verra plus loin que les furannes monosubstitués possèdent un infra-rouge deux bandes caractéristiques de ce mode de substitution, à 1510 et 1600 cm^{-1} ; quand le substituant est cétonique et conjugué, ces deux bandes viennent à 1470 et 1575 cm^{-1} ; on trouve pour VII 1506 et 1595 cm^{-1} .

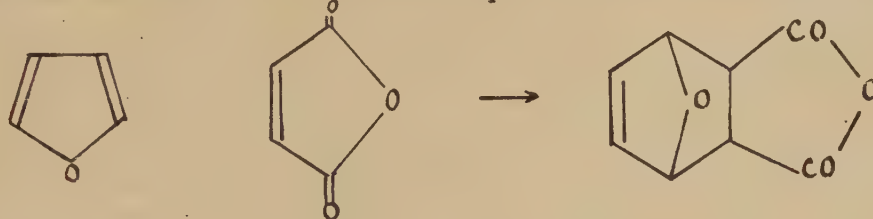
(25).- Le furfural et l'acétylfuranne ne donnent pas d'adduits maléiques.

(26).-L.J.Bellamy The unfra-red spectra of complex molecules 1954 p.104.

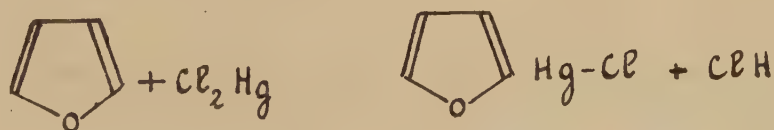
De plus, la très grande analogie des spectres infra-rouges de VIII et des dihydroadducts du furanne et du méthyl-2-furanne, dont la structure stéréochimique est connue, suggère une analogie structure de VIII et de ces adducts; VIII serait de la série "exo-cis" (X) (27)



Caractérisation des furannes. Il est généralement admis que les furannes donnent avec l'anhydride maléique des dérivés cristallisés pouvant servir à leur identification (28). Ces adducts sont cependant peu stables, et difficiles à cristalliser en raison de cette instabilité. La méthode échoue complètement dans certains cas (29)



On a, par ailleurs, proposé la formation de dérivés chloromercuriels (30)



Cette méthode n'est pas non plus entièrement satisfaisante : la structure des dérivés des furannes disubstitués asymétriques est ambiguë.

L'absence de caractère analytique précis a conduit à examiner les spectres infra-rouges des furannes préparés, afin de tenter d'établir une relation entre la structure et la position de certaines

(27).- Woodward et Baer. J.Am.che.Soc; 1948-70 - 1161.

(28).- O. Diels et K.Alder Ber. 1929-62-554.

Van Campen et Johnson :J.Am.Chem.Soc. 1933-55-430.

(29).- Th. Morel Thèse Delft 1946 p. 194 Ivanoff Chem. Ber.1954-87-1600.

(30).- H. Gilmann et G.F. Wright :J.Am.Chem.Soc. 1933-55-3302.

bandes. Des travaux considérables ont été entrepris dans ce sens en série aromatique (31).

Il n'était pas sans intérêt d'examiner sous cet angle la série furannique, puisque d'ores et déjà, on a montré qu'un certain nombre de substances naturelles, de structure mal connue, possèdent un noyau de furanne (32); la position des substituants n'est pas, en général, déterminée, ou ne l'est qu'après des travaux longs et laborieux, nécessitant des quantités appréciables de substances (33).

On peut considérer dans le spectre infra-rouge des furannes trois régions bien distinctes :

- a) région 2500-3500 cm^{-1} (vibrations C-H de valence) ;
- b) région 1500-1650 cm^{-1} (vibration C=C) ;
- c) région 1500- 625 cm^{-1} (vibration de déformation C-H , dans le plan et hors du plan de la molécule, et vibrations du noyau).

On ne discutera ici que les données des deux premières régions.

Les travaux antérieurs ne portent que sur un petit nombre de dérivés du furanne ou sur le furanne lui-même (34). Cependant, compte tenu de la planéité de la molécule, on peut prévoir que les raies Raman doivent coïncider avec les bandes infra-rouges (35). Les mesures de Raman portent sur un bien plus grand nombre de composés furanniques; l'accord avec les mesures effectuées en infra-rouge est excellent.

-
- (31).- Voir par exemple, J.Lecomte: Traité de Chimie Organique de Grignard 1948-T.II,p.207; Lambert et Lecomte C.R. 1932-194-77 et 960; Ann. de Phys. 1932-16-329; on trouvera une revue plus récente dans Bellamy p. 59-63.
 - (32).- Entre autres, parmi les exemples récents : cafestol R.D. Haworth Chem. and Ind. 1954-104; marrubine Cocker, Cross et Holley : J.Chem.Soc. 1953-2540.
 - (33).- Le présent travail ne décrit sommairement qu'une partie des résultats, qui feront l'objet de publications ultérieures, englobant notamment des types de substitution qui ne sont pas envisagés ici.
 - (34).- Bonino Gazz.Chim. It. 1935-65-5 ; Atti accad.Lincei cl. sc. mat.nat. 1936-24 -374 ; C.A. 1937-31-4207; Ricerca sci. 1936-7-7-8 C.A. 1937-31-3388.
Manzoni-Ansidei et Rolla Atti accad.Lincei cl.sc. fis mat.nat. 1938-27-410 ; C.A. 1938-32-8933.
Pickett J.Chem.Phys. 1942-10-660.
Blout, Fieldes et Karplus : J.Am.Soc. 1948-70-194, voir aussi 35.

Les spectres ont été déterminés au spectrophotomètre enregistreur double faisceau Baird.

Région 2500-3500 cm^{-1} . L'appareil utilisé est trop peu dispersif dans cette région pour que les mesures soient précises. On trouve pour le furanne une seule bande de 3090 cm^{-1} , en bon accord avec la valeur obtenue par d'autres en infra-rouge ou en Raman. (36) (37) ($3120-3128 \text{ cm}^{-1}$).

Cette bande due à la vibration C-H de valence est d'autant plus faible que le furanne est plus substitué : elle disparaît complètement dans le cas du tétraméthylfuranne.

Région 1480-1670 cm^{-1} . Cette région est très caractéristique de la position des substituants dans le cas du noyau benzénique. Il en est de même en série furannique.

Le furanne lui-même possède deux bandes dans cette région : à 1481 et 1579 cm^{-1} .

Pour un furanne monosubstitué en 2 (position α), ces bandes sont sensiblement déplacées, et viennent à 1510 et 1602 cm^{-1} . Les 2-5-dialcoylfurannes donnent deux bandes à 1578 et 1620 cm^{-1} . A titre de comparaison, le 2-4-diméthylfuranne a deux bandes à 1558 et 1623 cm^{-1} . La différence est donc très nette.

Les bandes caractéristiques de la trisubstitution 2-3-5 se situent à 1590 et 1638 cm^{-1} ; enfin, le tétraméthylfuranne donne deux bandes à 1600 et 1658 cm^{-1} .

Les résultats obtenus pour chaque furanne étudié sont consignés dans le Tableau I.

On est conduit à accepter les valeurs moyennes suivantes :

(36).- Reite Zeit. für phys. Chemie 1936- 33 B-179 ; 1937-38B-275 .

(37).- Bobino et Mazzei-Ansidei Zeit. für phys. Chem. 1934-25B-327.
Voir aussi 35.

TABLEAU I

Position des substituants	Fréquence en nombre d'onde	
pas de substituant	1481	1579
2	1510 $\pm$ 3	1602 $\pm$ 3
2-4	1558	1623
2-5	1578 $\pm$ 3	1620 $\pm$ 4
2-3-5-	1590	1638 $\pm$ 1
2-3-4-	1570	1642
2-3-4-5-	1600	1658

Cas d'un substituant éthylénique ou cétonique conjugué avec le noyau.

Matsumo et Han (38), puis Han (39) ont étudié en Raman quelques furannes monosubstitués à chaîne éthylénique ou cétonique. Les raies caractéristiques de la monosubstitution (cas d'un radical saturé) subissent de ce fait un déplacement (abaissement de fréquence). Ainsi, ces auteurs trouvent : (F= 2-furyl):

F-CH ₃	1510	1605
F-CH ₂ OH	1507	1603
F-CHO	1475	1568
F-COOCH ₃	1478	1572
F-CH=CH ₂	1491	1576

Ces résultats sont confirmés en infra-rouge dans le cas des furannes α -monosubstitués, et étendus au cas des furannes polysubstitués.

On a par exemple pour l'acétyl-2-furanne deux bandes à 1471 et 1574 cm⁻¹, soit une variation de -40 et -26 cm⁻¹ respectivement, par rapport aux valeurs trouvées pour l'éthyl-2-furanne (1511 et 1600 cm⁻¹). Ces deux bandes se trouvent très sensiblement au même endroit que celles du furfural.

(38).- Bull. Chem.Soc. of Japan 1934-9-327

(39).- Bull. Soc. of Japan 1936-11-701.

Ces variations de fréquence ne sont pas indépendantes de la position des substituants, ni de leur nature, comme on peut s'en convaincre en consultant le Tableau II.

Pour le méthyl-2-isopropényl-5-furanne, on trouve trois bandes dans la région 1500-1650 cm^{-1} : à 1541-1603 et 1637 cm^{-1} . En tenant compte des observations précédentes, et en admettant un déplacement du même ordre de grandeur que celui trouvé par Han, il faut associer les deux premières bandes, et attribuer la bande 1637 cm^{-1} à la liaison éthylénique extranucléaire.

On voit (Tableau II) que si la bande de fréquence élevée est déplacée d'une quantité à peu près indépendante du type de substitution (dans la série des cétones), soit environ -24 cm^{-1} , la bande de fréquence plus basse est déplacée d'une quantité beaucoup plus variable, de -30 à -60 cm^{-1} . Comme on l'a déjà signalé, (voir p. 10), quand le groupe CO n'est pas conjugué avec le noyau, on retrouve les bandes caractéristiques du type de substitution, sans déplacement. La furyl-acétone à 1510 et 1600 cm^{-1} . Il semble qu'on puisse accepter les valeurs suivantes, malgré le nombre relativement faible de cétones étudiées :

TABLEAU II

Position du groupe acyl. pos. des groupes fréquences alkyl			
2		1471	1575
2	5	1522	1600
3	2-5	1575	1615
3	2-4-5	1517	1630

Détection et dosage des furannes. Les furannes donnent de nombreuses réactions colorées. Celles du copeau de pin, d'Ehrlich au p-diméthylaminobenzaldéhyde (40), et celle à l'isatine (41) sont connues depuis longtemps.

Toutes ces réactions sont également obtenues avec les pyrroles. Par contre, le chloranile (tétrachloroquinone) a été employé pour la détection des pyrroles (42), mais il ne semble pas que son emploi ne soit étendu aux furannes. Cette dernière réaction est cependant particulièrement intéressante : selon la position et le nombre des substituants, (dans le cas des substituants alcoylés) on observe des

(40).- Th. Reichstein Helv.Ch.Acta 1932-15-1110.

(41).- Gildemeister et Hoffmann Die Aetherischen Oele III-1916, p. 551; v. aussi Morel Thèse Delft 1946, p. 183.

(42).- Ciusa Gazz.Chim. It. 1911-56-801.

colorations très différentes et caractéristiques. Les cétones furanniques, le furfural, le méthyl-2-phényl-5-furanne ne donnent pas de coloration bien nette.

Il suffit de triturer ensemble dans un petit godet de porcelaine, une goutte de furanne étudié et un cristal de chloranile : la coloration apparaît immédiatement; elle disparaît quand le furanne s'évapore.

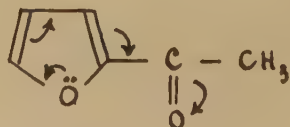
Position des substituants	Coloration
pas de substituant	jaune (pas de différence avec la solu. de chloranile dans le dioxane)
2	orangé
2-4	rouge-orangé
2-5	rouge vineux
2- 3-5	violet
2- 3-4-5	bleu

On a vérifié que cette réaction colorée permet un dosage des furannes. On opère avec le chloranile en solution dans le dioxane; la variation de densité optique de la solution en fonction de la concentration en furanne est linéaire, dans le domaine d'application de la loi de Beer.

D'autres quinones ont été testées : toutes donnent des colorations, mais le chloranile est de beaucoup préférable, offrant une gamme de teintes beaucoup plus variée. Le bromanile ne donne pas de coloration sensiblement différente. On a essayé : la benzoquinone, la méthyl-2-naphtoquinone-1-4, la thymoquinone, la diméthyl-2-6-benzoquinone.

Cette réaction rentre vraisemblablement dans le type des formations de complexes moléculaires "donneurs-accepteurs d'électrons" (44).-

Quand le noyau furannique porte un substituant accepteur d'électrons, le noyau perd sa qualité de donneur : on conçoit que dans ces conditions la coloration n'apparaisse pas:



(44).- L.J. Andrews Chem.Rev. 1954-54-713-776.
Mulliken J.Am.Chem.Soc. 1950-72-608 ; J.Am.Chem.Soc.1952-74-84 ; J.Phys.Chem. 1952-56-801.

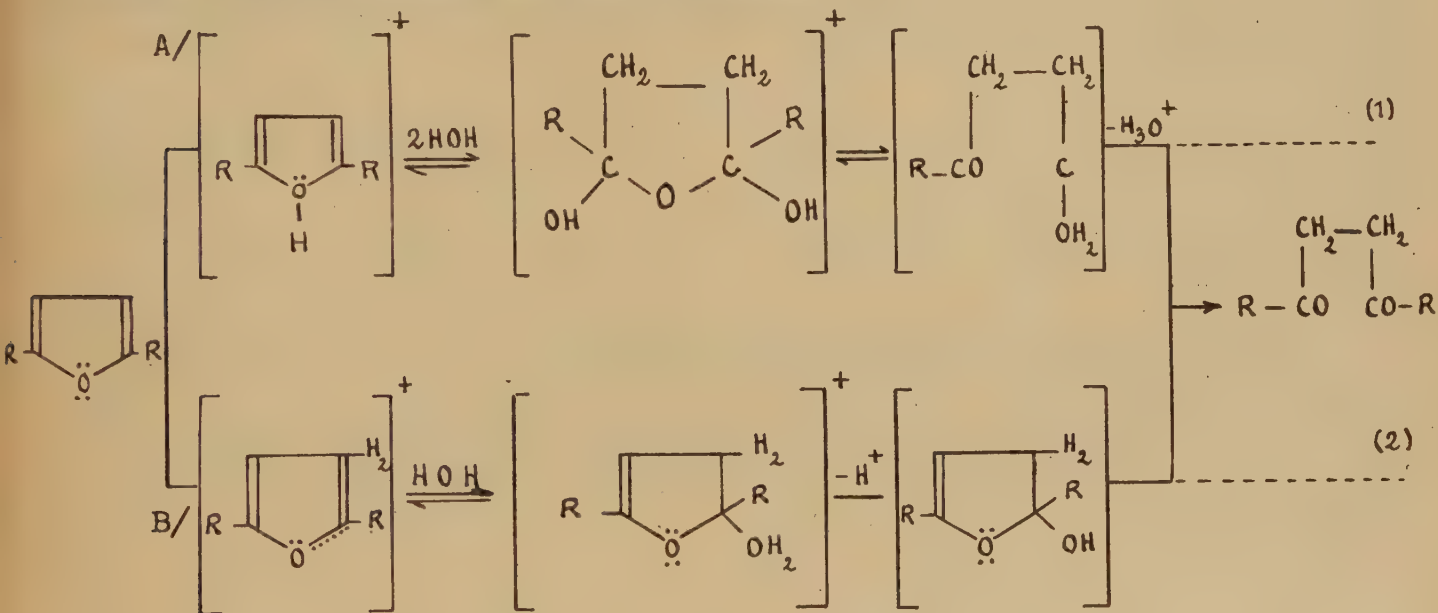
DEUXIEME PARTIE

PASSAGE des FURANNES aux DICETONES 1-4

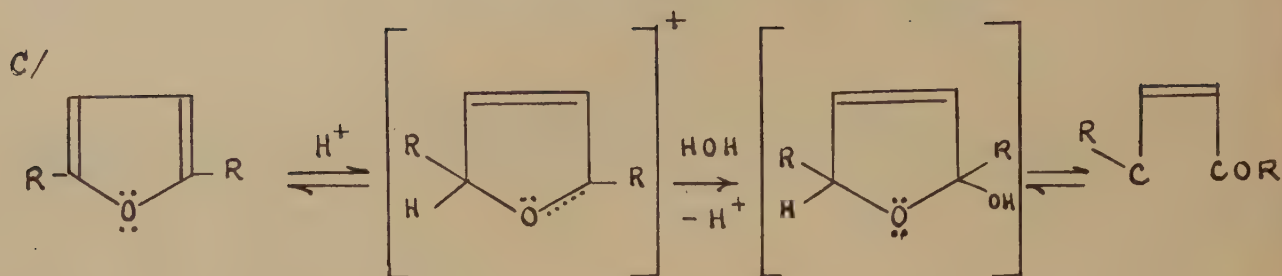
La coupure hydrolytique des furannes est effectuée soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique, en présence d'une petite quantité d'acide fort.

Aucune réaction ne se produit en l'absence d'acide, mais il suffit d'une trace pour amorcer l'hydrolyse : ainsi, 1 gr de diméthyl-2,5-furanne, chauffé avec 50 cc de méthylcellosolve et 2 cc d'eau ne subit aucune modification décelable après une heure à 100°; par contre, si on remplace l'eau par la même quantité d'acide chlorhydrique N/50, on atteint la demi-réaction en moins d'une heure.

Le mécanisme du passage des furannes aux dicétones est encore controversé. Trois schémas ont été proposés (45) :

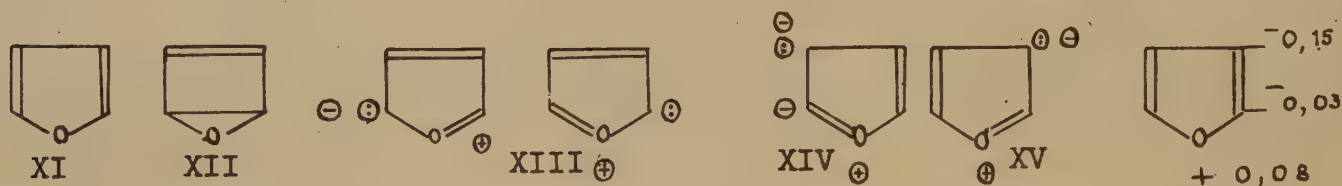


(45) Dunlop et Peters The Furans, p. 642.



On admet dans chacun de ces cas que l'état de transition comporte la fixation d'un proton sur le noyau du furanne.

En première approximation, on peut interpréter la réactivité du noyau furannique en faisant appel à la seule distribution des charges dans le modèle statique considéré comme isolé. En utilisant la méthode de la mésomérie, on est amené à considérer principalement quatre formes fondamentales XI, XII, XIII, XIV, ce qui conduit au diagramme moléculaire XV (46) :

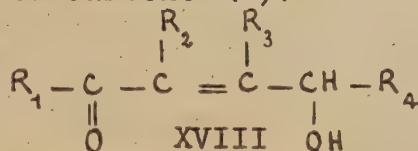
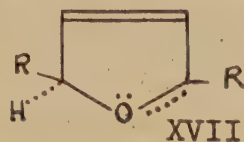
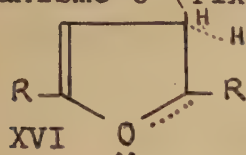


Le mécanisme A n'est donc pas acceptable : la fixation d'un proton sur l'oxygène est ici évidemment impossible.

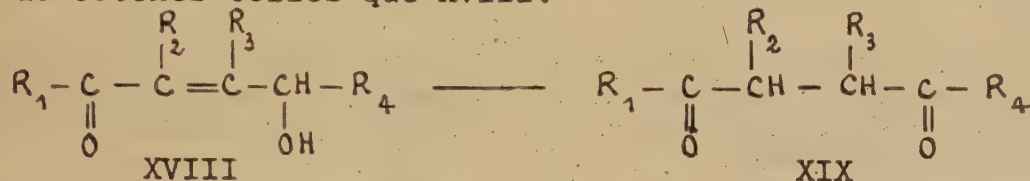
On ne peut raisonnablement admettre que deux états de transition XVI et XVII, correspondant d'ailleurs aux mécanismes B et C respectivement.

(46). (Voir aussi B. Pullmann Bl. Soc. Chim. 1948-538; P. et R. Daudel: Les apports de la mécanique ondulatoire à l'étude de la molécule, Paris 1950, p. 138.

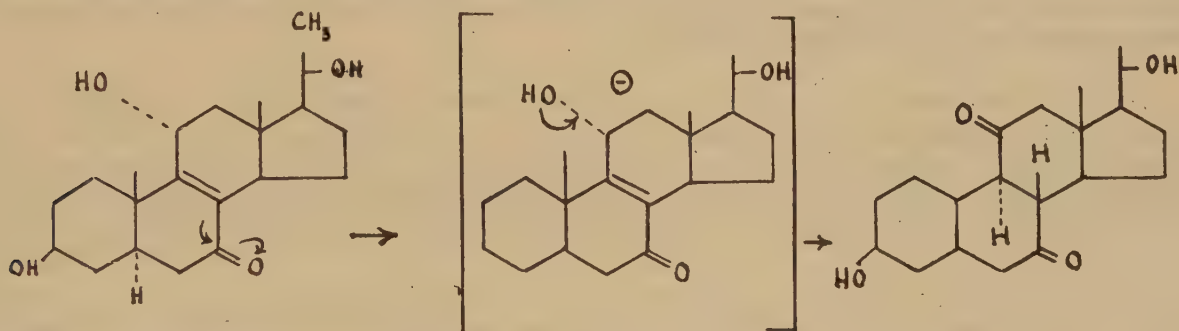
Il ne paraît pas possible de trancher actuellement d'une façon définitive la question de la prédominance de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes. On se bornera à donner quelques arguments en faveur du mécanisme C (fixation d'un proton sur le carbone α):



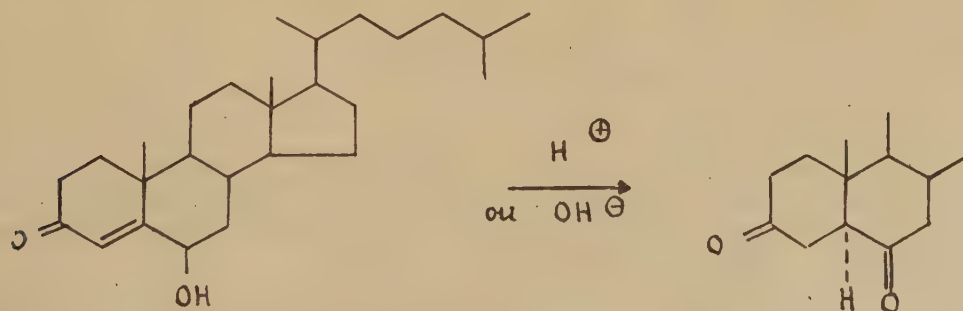
La prototropie (51) permettant le passage de VIII à XIX a été constatée à plusieurs reprises, bien que l'on ne connaisse que très peu de cétones telles que XVIII:



La prototropie normale, catalysée par une base, donne la dicétone 1-4 par un mécanisme qui paraît évident (52):



Mais on connaît également des exemples de prototropies catalysées par un acide; ainsi (53)



(51).C.K.Ingold Structure and mechanism in organic chemistry N.Y.1953,p. 530; M.J.S.Dewar Electronic theory of organic chemistry Oxford 1949, p.107.

(52).J.Romo, G.Stork,G.Rosenkranz et C.Djerassi, J.Am.Chem.Soc. 1952-74-2918.

(53).B.Ellis et V.A. Petrov . J.Chem.Soc. 1939-1078.
Butenandt et Sehramm. Ber. 1936-69-2289.
Heilbron Jones et Sprnig.J.Chem.Soc. 1937-901

On notera qu'une prototropie acidocatalysée paraît plus difficilement concevable qu'une prototropie catalysée par une base, étant donné :

a) la faible basicité d'une cétone telle que XVIII, vinylogue d'un α -cétole (effet + I et - E de l'hydroxyle (51,b) ;

b) la faible concentration en ions H^+ suffisante pour catalyser le réarrangement.

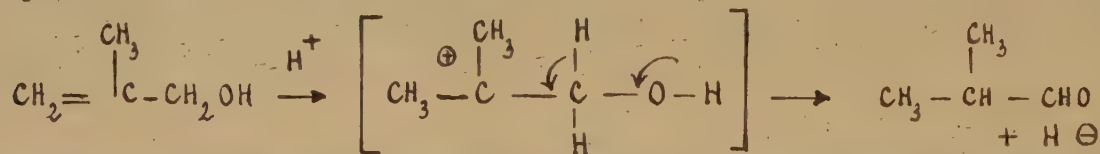
L'absence de résultats cinétiques précis oblige à se borner à des hypothèses (54).

Toutefois, les résultats suivants, dus à Heilbron et à ses collaborateurs (55) ne sont explicables que si on admet la possibilité d'une prototropie acidocatalysée, permettant le passage d'une cétone du type XVIII à une cétone du type XIX.

L'éthyl-4 octène-4 yne-1-ol-3 (XX), traité par l'acide sulfurique à 1% dans l'eau en présence de sels mercuriques donne du propyl-2-éthyl-3-méthyl-5-furanne (29%) (XXV) et la dicétone correspondante (éthyl-4-octanedione-2,5, 42%) (XXIV).

Par contre, en traitant ce dernier furanne par l'acide sulfurique dilué, ces auteurs ne peuvent obtenir de dicétone. La dicétone obtenue à partir de l'alcool initial provient donc d'un intermédiaire différent. L'hypothèse la plus plausible est précisément la formation d'une cétone alcool (XXIII) par hydratation de la triple liaison :

(54). On connaît de nombreux cas plus simples d'un tel réarrangement : ainsi la transformation de l'alcool α -méthylallylique en isobutanal ; il semble démontré dans ce cas que l'étape intermédiaire est la fixation d'un proton sur la double liaison :



Un tel mécanisme est irrecevable dans le cas de XVIII, car le caractère cationoïde de la liaison éthylénique dans XVIII est très atténué en raison de la conjugaison avec le carbonyle. On consultera : D.Currell et A.Fry, J. Am. Chem. Soc. 1956-78-4377.

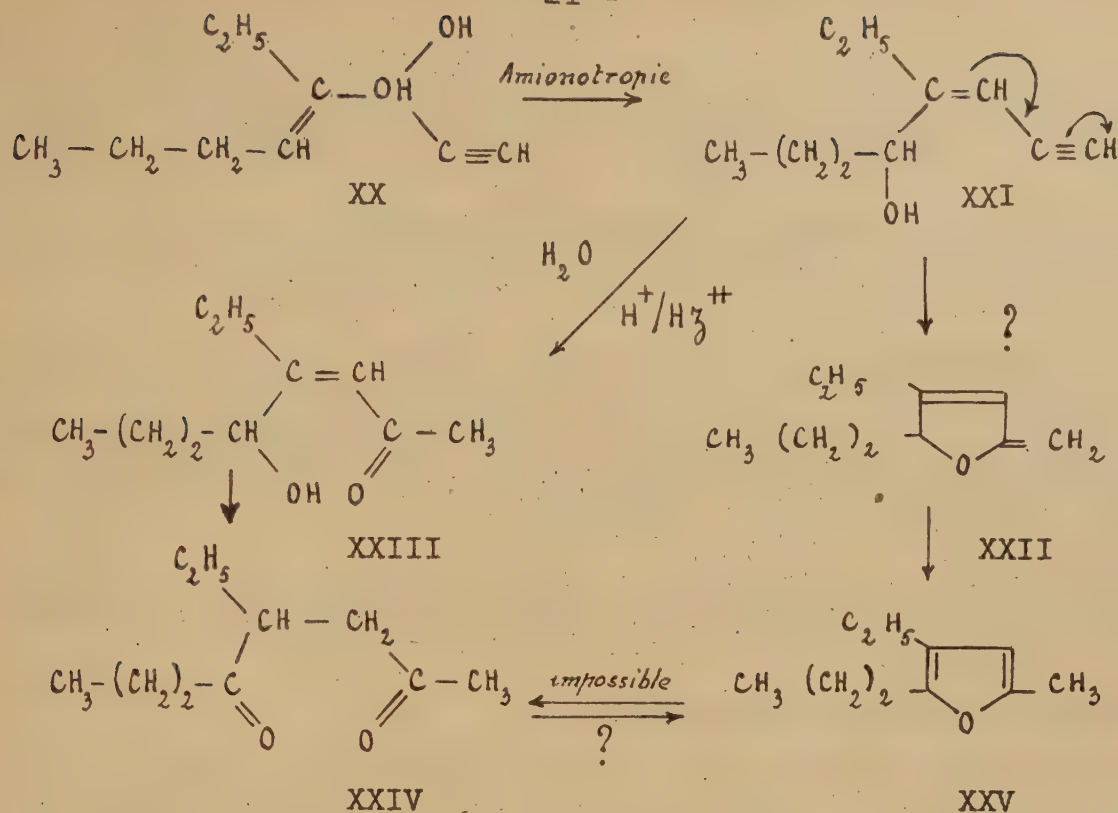
Nombreuses références sur des travaux antérieurs. A.S.Dreiding et J.A.Hartmann, J. Am. Chem. Soc. 1956-78-1216.

C.Djerassi et coll. , J. Am. Chem. Soc. 1955-77-4801.

K.Wiesner et J.A. Edwards, Experientia 1955-11-255

E.Mosettig et W.R. Nes, J. Org. Chem. 1955-20-884.

(55). I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, P. Smith et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946-56.



Il n'est donc pas possible actuellement, de décrire le mécanisme intime de la prototropie envisagée, mais on ne peut guère mettre en doute son existence.

Résultats quantitatifs.

On a déterminé la quantité de furanne consommé en fonction du temps en mesurant la densité optique d'une solution de chloranile dans le dioxane après addition d'une prise d'essai du milieu réactionnel étudié. Au moyen d'une courbe d'étalonnage établie par ailleurs, on peut passer sans difficulté de la densité optique à la concentration. La formation de résines nuit à la précision des mesures, car elle introduit des corrections qui deviennent très importantes pour les réactions lentes. Pour limiter cette polymérisation, on a opéré sous azote, avec des furannes bien débarassés de peroxydes (distillés sur sodium) et en présence de quantités d'acide très faibles. 1 gr. de furanne est étendu à 50 cc par du méthylcellosolve; on porte dans un thermostat à la température où on effectue les mesures (généralement 100°) puis quand l'équilibre thermique est rétabli, on ajoute 2 cc d'acide chlorhydrique N/50. Dans ces conditions, le mélange reste homogène.

On trouvera quelques courbes aux Tableaux III et IV.

L'existence d'un équilibre dans le cas des furannes trisubstitués est établie de la façon suivante :

a) quand on cherche à préparer la dicétone correspondant à l'éthyl-3-diméthyl-2,5-furanne quelques que soient les conditions opératoires, on récupère du furanne et on n'obtient que 40 à 45% de dicétone ;

b) quand on mesure la vitesse d'hydrolyse de ce furanne dans les conditions précisées ci-dessus, on observe un palier assez rapidement atteint, dont la position varie avec la température;

c) l'existence d'un tel palier n'est pas due à une erreur d'interprétation, puisqu'en traitant la dicétone correspondant à ce furanne dans les conditions où on mesure la vitesse d'ouverture, on observe la formation de furanne (réaction colorée) et l'établissement d'un palier correspondant avec une approximation excellente, à un équilibre de même composition que celui envisagé en b).

Aucune mesure précise n'a pu être effectuée avec le tétraméthyl-furanne. La solution étendue dans le méthylcellosolve en présence d' HCl devient très opaque en quelques minutes.

La préparation des dicétones.

On chauffe pendant 7 à 8 heures le mélange de furanne, d'eau et d'acide acétique (ou d'éthanol) avec un peu d'acide chlorhydrique ou p-toluènesulfonique. On distille le solvant et le furanne en excès, ou on neutralise au carbonate de soude selon l'échelle de la préparation.

Les rendements sont de l'ordre de 90% avec les furannes disubstitués; ils demeurent du même ordre avec les furannes trisubstitués, si on tient compte du furanne récupéré.

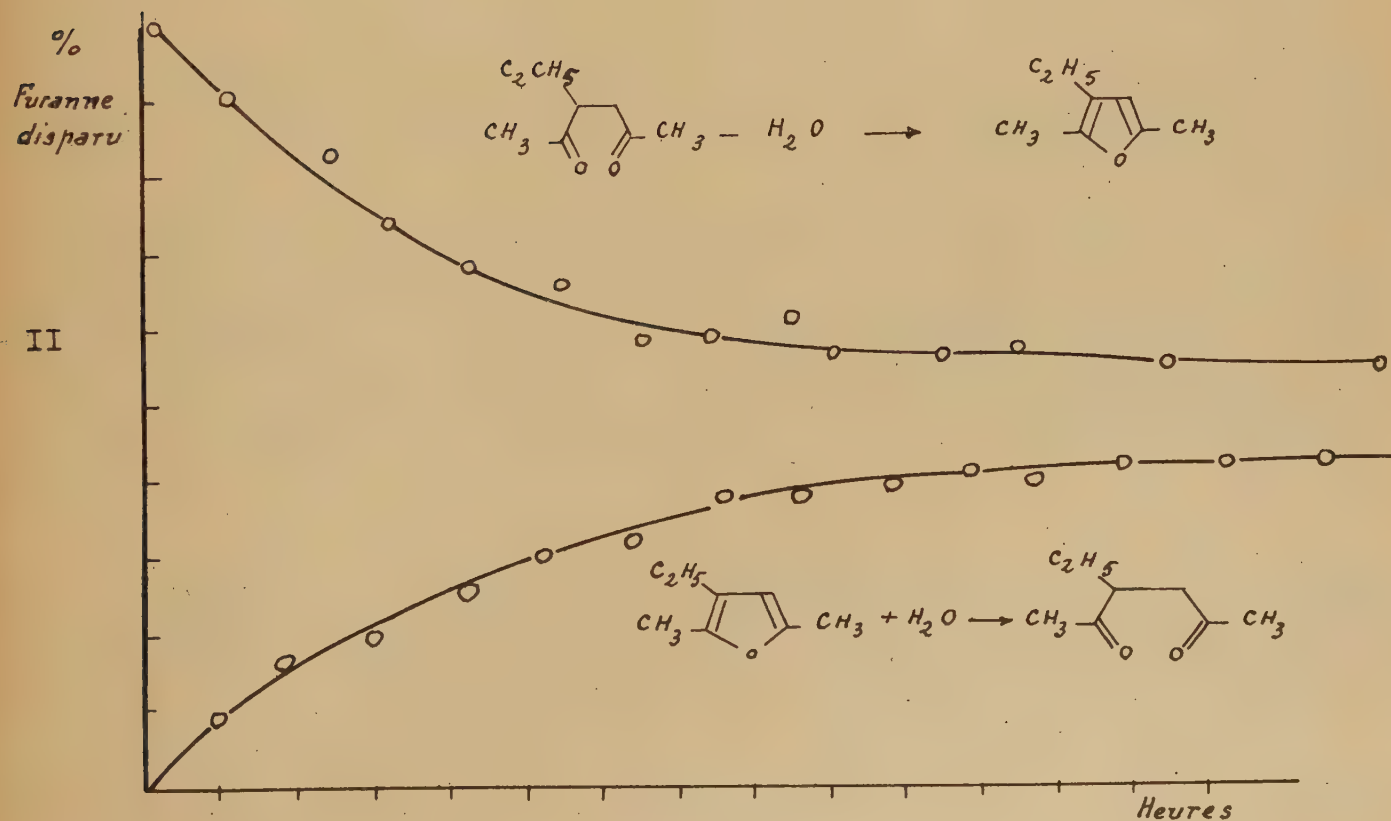
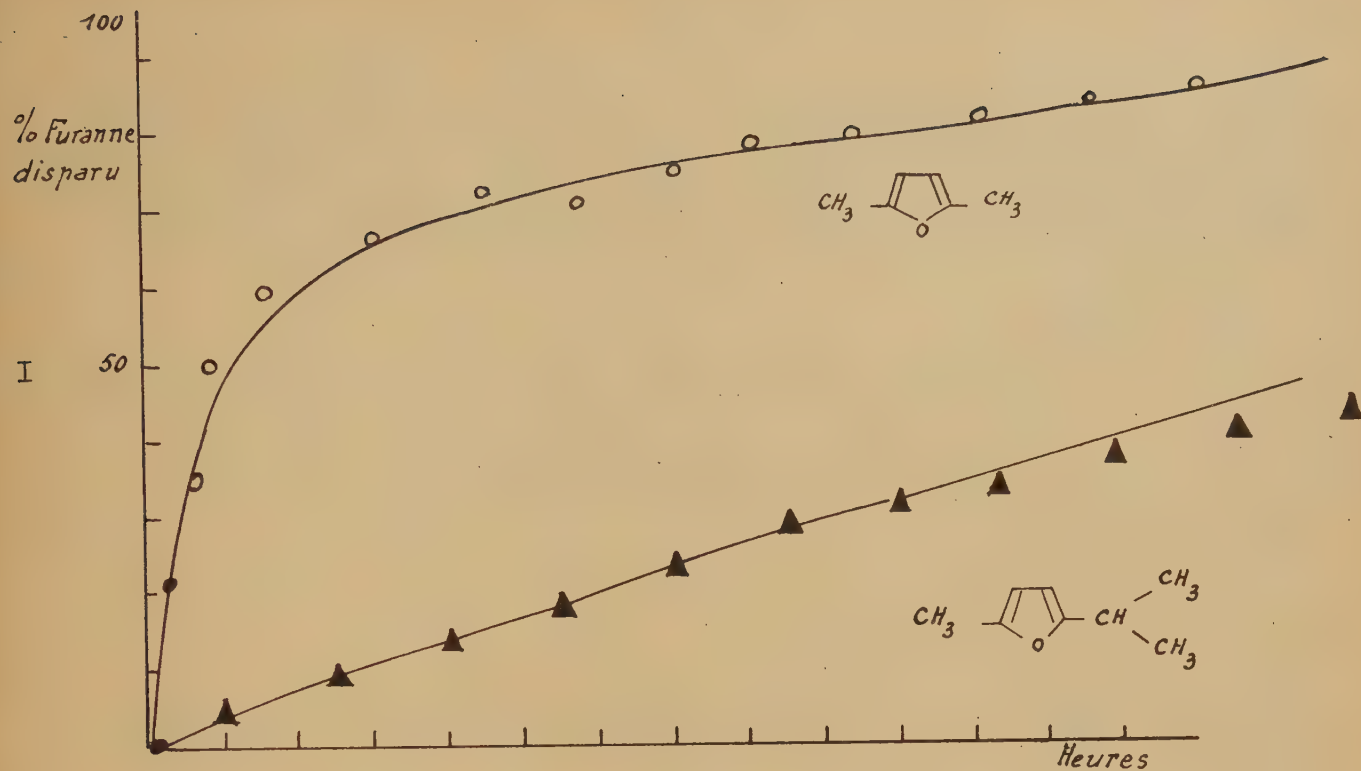
Caractérisation des dicétones 1-4.

Les réactifs usuels du groupe carbonyle ne sont pas entièrement satisfaisants dans le cas des dicétones 1-4. Les oximes ont des points de fusion variables avec les auteurs; les semicarbazones sont peu solubles et difficiles à purifier. Seules présentent un réel intérêt les bis-dinitrophénylhydrazones, encore que leurs points de fusion élevés rendent leur purification délicate. De plus, leur formation n'est pas sélective du groupe dicétone 1-4. On a donc cherché un réactif d'un emploi, commode, facilement accessible, donnant des dérivés cristallisés à point de fusion net, et aisément purifiables.

Les N-p-nitrophénylpyrroles, obtenus par condensation de la p-nitraniline avec les dicétones remplissent ces conditions (57), (58).

(57). M. Fétizon et P. Baranger. C.R. 1953-236-1428.

(58). M. Fétizon, H. Fritel, J. Levisalles, P. Baranger. C.R. 1956-242-2014.



En outre ,leurs spectres ultra-violetes sont caractéristiques, et donnent des renseignements utiles sur la structure de la dicétone initiale, ce qui pourrait être mis à profit pour l'étude d'une dicétone obtenue par dégradation à partir d'une substance de structure inconnue. Quand l'un des substituants du pyrrole est aromatique, le spectre d'absorption varie beaucoup, comme il fallait s'y attendre.

On trouve :

Substituant	CHCl_3
2-5	308
2-3-5	323
2-3-4-5	340

Tous ces p-nitrophénylpyrroles sont colorés, et sont par suite, facilement purifiés par chromatographie.

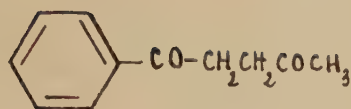
Les spectres infra-rouges des dicétones 1-4.

Les spectres infra-rouges des dicétones 1-4 ont été déterminés. Ils ne présentent pas de particularités bien remarquables.

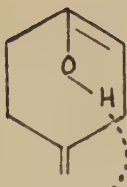
La bande due à la vibration de valence $\text{C} = \text{O}$ vers 1700 cm^{-1} n'est dédoublée en deux composantes que dans les cas où l'un des groupes $\text{C} = \text{O}$ est conjugué avec un radical aromatique, comme dans la phénacylacétone XXI.

Une bande relativement forte apparaît constamment aux environs de 3500 cm^{-1} . Il s'agit vraisemblablement d'une harmonique de la bande $\text{C} = \text{O}$. En effet, cette bande existe aussi dans le cas de la cyclohexanedione 1-4, où toute stabilisation d'énol par liaison intramoléculaire est exclue, comme le montre l'examen d'un modèle moléculaire (59). Cette bande ne disparaît pas par dilution, ce qui exclut également une stabilisation d'énol par liaison intermoléculaire. (XXII et XXIII) :

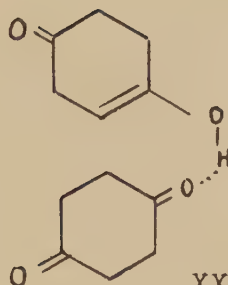
(59).- L'existence d'une structure telle que XXII est d'ailleurs contraire à la règle de Bredt, mais l'extension de cette règle à des systèmes tels que XXII, si elle demeure licite, ne paraît pas avoir été envisagée. (F.S. Fawcett Chem. Rev. 1950-47-219).



XXI



XXII



XXIII

Dans tous les cas, la présence d'eau a été soigneusement évitée. Semblable observation a été faite par Lecomte (60) dans le cas des cétones aliphatiques (61).

La bande à $717-790\text{ cm}^{-1}$, signalée par Lecomte pour les méthylcétone existe aussi pour les dicétone qui possèdent le groupe $\text{CO}-\text{CH}_3$.

(60).- J. Lecomte C.R. 1925-190-1481.

(61).- Les constantes physiques de l'acétonylacétone indiquées dans la littérature, varient dans une large mesure : on trouve par exemple $n_D^{20} = 1,4232$ et $1,435$. Le parachor mesuré pour un échantillon spécialement purifié est anormalement bas : $P = 270,2$ (calc. 287,2).

Un échantillon pur redistillé plusieurs fois : $E/26 = 89^{\circ}1-89^{\circ}3$ présente un maximum dans l'ultra-violet à $225\text{ m}\mu$ à côté du maximum normal à $270\text{ m}\mu$, et une bande dans l'infra-rouge à 1621 cm^{-1} ;

Ces résultats deviennent intelligibles si on admet la formation d'une petite quantité de méthyl-3-cyclopentène-2-one, au cours des multiples opérations de distillation. On trouvera une discussion plus complète dans M. Fétizon, H. Fritel, et P. Baranger C.R. 1954-238-2542.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthyl-2-furanne.

A 200 gr. de furfural fraîchement distillé, dans 400 cc de glycol placés dans un ballon de 2 litres, on ajoute avec précaution en agitant de temps à autre, 120 cc d'hydrate d'hydrazine à 98 %, laisse reposer 2 heures à la température ambiante, ajoute 20 cc d'une solution de soude 10 N surmonte le ballon d'une courte colonne à distiller de grand diamètre intérieur (20 mm environ) ; on condense les vapeurs à l'aide d'un réfrigérant efficace. On chauffe alors le ballon dans un bain d'huile, de telle sorte que la température du bain atteigne 100° en 45 minutes environ. Dans ces conditions, le dégagement d'azote est contrôlé sans difficulté. On porte la température du bain à 145° en une heure. On peut entraîner les dernières traces de méthylfuranne en introduisant avec précaution dans le ballon, un peu d'eau par une ampoule à brome

On sépare la couche organique de la couche aqueuse, lave avec un peu d'eau, sèche sur potasse et rectifie sur sodium. Rendement 145-165 gr (85-97 %).

$$E/740 = 63^\circ \quad n_D^{20} = 1,4343 \quad (62)$$

Spectre infra-rouge (entre parenthèse le % d'absorption) :

728 (64)-732 (46)-794 (34)-801 (53)-887 (50)-913 (39)-
1015 (74)-1054 (42)-1086 (74)-1148 (80)-1215 (78)-1234 (77)-
1379 (47)-1387 (62)-1456 (77)-1512 (85)-1608 (87)-1658 (34)-
1681 (33)-1709 (32)-2899 (72)-3125 (45).

Coloration orange avec le chloranile.

Ethyl-2-furanne.

A partir de 80gr d'acétyl-2-furanne, 70 cc d'hydrate d'hydrazine dans 200 cc de diéthylèneglycol, et 25 cc de soude 10 N, on obtient en opérant comme pour le méthylfuranne 69,5 g (85 %) d'éthyl-2-furanne.

$$E: 768 = 91^\circ \quad n_D^{21} = 1,4400$$

Coloration orange avec le chloranile (63).

(62). litt. E/737 = 62,8 -63,5 $n_D^{20} = 1,4342$.

(63). Paul C.R. 1935-200-1118 et 1480; Reichstein Helv. 1930-13-345
E/768 = 92-93° E/ 85-90° (Reichstein) $n_D^{13} = 1,44662$.

Spectre infra-rouge ($e = 3/100$ mm)

729 (64)-806 (24)-921 (25)-971 (27)-1006 (54)-
1013 (55)-1071 (48)-1091 (62)-1148 (80)-1183 (75)-
1208 (74)-1230 (60)-1269 (37)-1331 (80)-1376 (67)-
1466 (88)-1513 (91)-1600 (96)-1653 (33)-1704 (44)-
2874 (93)-2935 (97)-2950 (98)-3080 (56).

Furylacétone. VII

Sous azote et à l'abri de l'humidité, on ajoute 96 gr de furfural anhydre et 150 gr de chloropionate d'éthyle en maintenant la température entre -18 et -10° , 70 gr de méthylate de sodium pulvérisé. Quand la totalité du méthylate est ajoutée, on laisse remonter la température jusqu'à 20° et abandonne au repos pendant 12 heures. On introduit avec précaution 20 cc d'eau et une solution de 80 gr de potasse dans 300 cc de méthanol et agite à 20° pendant 3 heures. On verse dans un litre d'eau et 500 cc d'éther puis acidifie sous bonne agitation mécanique avec de l'acide phosphorique dilué jusqu'à acidité franche.

L'acide glycidique libéré est instantanément décarboxylé avec formation de la cétone VII, qui passant aussitôt en phase étherée, est soustraite à l'action résinifiante de l'acide.

Après le traitement habituel, on isole 75 gr (60 %) de furylacétone (64).

$$E/33 = 90^{\circ}$$

$$n_D^{19} = 1,4779$$

Semicarbazone.

$F = 177^{\circ}$ (corr.) - aiguilles blanches (alcool dilué).

La dinitrophénylhydrazone n'a pu être obtenue à l'état de pureté analytique.

Spectre infra-rouge de la cétone ($e = 3/100$ et moins de $1/100$)
dans les parties soulignées)

746 (62)-757 (62)-806 (23)-885 (25)-930 (53)-1022 (58)-
1080 (40)-1160 (62)-1220 (29)-1256 (29)-1272 (22)-1330 (33)-
1361 (60)-1395 (42)-1422 (31)-1466 (35)-1508 (47)-1600 (32)-
1714 (90)-2941 (65)-3021 (60)-3165 (76)-3484 (38).

La bande à 1160 cm^{-1} caractérise la vibration C-H de déformation du groupe $\text{CO}-\text{CH}_3$, et la bande 1714 cm^{-1} une cétone non conjuguée. On notera la présence de la première harmonique de cette dernière à 3484 cm^{-1} , ainsi que les deux bandes du noyau furannique situées à 1508

(64). Litt. $E/10=107^{\circ}(?)$ $E/179-180^{\circ}$ semi $F=173-174^{\circ}$ (non corr).
Darzens C.R. 1906-142-214; Erlenmeyer et Simon Helv. 1941-24-1210;
Susie et Reider J. Org. Chem. 1950-15-8.

et 1600 cm^{-1} , et la bande de vibration de valence C-H située à 3165 cm^{-1} , des hydrogènes liés directement au noyau.

Propyl-2-furanne.

On chauffe doucement dans un ballon de Claisen de 200 cc, 70 cc de diéthylèneglycol, 5 gr de potasse, 20 cc d'hydrate d'hydrazine à 98° et 13 gr de furylpropanone. On recueille la fraction qui passe entre 80 et 120° , décante la couche aqueuse, lave avec un peu d'eau, sèche sur potasse et rectifie sur sodium. On obtient 10,5 gr de propyl-furanne (95 %).

$E/771=113^\circ 5$ $n_D^{22,5}=1,4409$ (65)
Coloration rouge avec le chloranile.

Spectre infra-rouge. ($e=3/100\text{ mm}$)

727 (64)-788-804(50)-862 (38)-870 (51)-926 (69)-
1005(75)- 1093(66)-1145(82)-1180(73)-1230(43)-
1250(50)- 1284(45)-1299(44)-1340(69)-1383(73)-
1345(ep.70)-1458(85)-1511(86)-1600(89)-1639(27)-
1698(34)-2574(94)-2940(99)-3106(49).

Adduct maléique de la furylacétone.

On dissout 1 gr d'anhydride maléique dans 30 cc d'éther, et ajoute 2 gr de furylacétone. Coloration jaune. Après 24 heures à la température ordinaire, on obtient de grosses aiguilles blanches, qu'on ne peut recristalliser sans décomposer partiellement l'adduct.

$F = 147^\circ$ (inst. bloc)

Analyse : $C_{11}H_{12}O_4$ calc. C % 59,46 H % 4,54
tr. C % 59,36 H % 4,89

Dihydroadduct de la furylacétone.

500 mg d'adduct sont hydrogénés dans 10 cc d'acétate d'éthyle en présence de palladium (10 % sur $SrCO_3$). Après fixation de 57 cc d' H_2 (th. 54,5), et évaporation, on obtient 490 mg de cristaux $F = 110-111^\circ$ (trois cris. du benzène/hexane).

$\lambda_m = 270\text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 1,95$

(65). litt. $E/750=114,5-115,5$ $n_D^{20}=1,4410$ Gilman et Calloway.
J. Am.Chem.Soc. 1933-55- 4197: Chuikin et al: Zhur.obsch.Khim. 1938-
8-674 C.A. 1939-33- 1316; Douris C.R. 1913-157-722.

Analyse: $C_{11}H_{12}O_4$ calc. C % 58,92 H % 5,40
tr. C % 58,55 H % 5,54

Acétyl-2-méthyl-5-furanne.

Dans un ballon d'un litre bien sec, on met 82 gr de méthyl-2-furanne, et 120 gr d'anhydride acétique fraîchement distillé puis 2 cc de chlorure stannique. Le mélange devient immédiatement intensément coloré. La réaction est très exothermique. Quand elle s'est calmée, on chauffe une demi-heure au bain-marie, laisse refroidir, ajoute 300 cc d'eau, et neutralise avec précaution par du carbonate de sodium. On entraîne immédiatement à la vapeur. On extrait le distillat avec un peu d'éther, sèche sur sulfate de sodium, évapore le solvant et rectifie le résidu. On obtient ainsi 52-73 gr d'acétyl-méthyl-furanne (50-61 %).

$$E/25 = 100-101^\circ \quad n_D^{15} = 1,5157 \text{ (66)}$$

$$\lambda_m = 283 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,17$$

Semicarbazone F = 190-191° (corr). (alcool dilué)

2-4-Dinitrophénylhydrazone. F = 210° (corr).

Ecaillés rouges après chromatographie dans le benzène, puis deux crist. du chloroforme/méthanol.

$$\lambda_m = 396 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,38$$

Spectre infra-rouge de la cétone.

658(f)-677(m)-725(F)-801(F)-918(F)-944(f)-957(f)
978(m)-1031(F)-1074(ff)-1114(F)-1178(ff)-1211(F)
1281(F)-1290 et 1304 (F)-1357(m)-1376(m)-1439(f)
1451(F)-1505(FF)-1598(m)-1671(FF)-1723(m)-2941(FF)
2967(FF)-3013(FF)-3131(m).

La bande carbonyle est beaucoup plus proche de celle d'une cétone éthylénique que de celle d'une cétone aromatique (67).

(66). Reichstein Helv. 1930-13-356 ; Farrar et Levine J. Am.Chem.Soc. 1950-72-3695; Acara et Levine, J.Am.Chem. Soc. 1950-72-2864; Chuikin et Tcherkasova, Zhur. obsch Khim 1938-8 - 674 E/12=74°; semi F= 190-191°.

(67).isophorone : 1672 cm^{-1} ; acétophénone : 1686 cm^{-1} Thomson et Torkington J.Chem. Soc. 1945-640.

Méthyl-2-éthyl-5-furanne.

On le prépare exactement comme l'éthylfuranne. Rendement 75-86 %.

$$E/760 = 117-118^{\circ}$$

$$n_D^{17} = 1,4400 \text{ (68)}$$

Analyse : $C_7H_{10}O$

Calc. C% 76,32
tr. C% 76,20

H % 9,15
H % 9,33

Spectre infra-rouge ($e = 5/100$)

697 (20) -728 (33) -779 (87) -830 (43) -932 (85) -948 (83) -970 (60) -922 (71) -1005 (80) -1016 (93) -1059 (76) -1085 (40) -1149 (38) -1183 (90) -1219 (86) -1258 (76) -1266 (38) -1332 (60) -1370 (70) -1387 (78) -1441 (79) -1460 (88) -1464 (85) -1580 (100) -1623 (76) -1653 (46) -1681 (50) -1718 (55) -2941 (93) -2980 (94) -3100 (49).

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Méthyl-2-propionyl-5-furanne.

Préparé comme le méthyl-2-acétyl-5-furanne. Rendement 63%.

$$E/22 = 100^{\circ}$$

$$n_D^{14} = 1,5072$$

$$\lambda_m = 282 \text{ m}\mu \quad \log \xi = 4,16 \text{ (alcool) (69)}.$$

Demicarbazone.

$$F = 158^{\circ} \text{ (corr) (eau/alcool)}$$

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

$$F = 225-227^{\circ} \text{ (corr)}$$

$$\lambda_m = 398 \text{ m}\mu \quad \log \xi = 4,42 \text{ (CHCl}_3 \text{)}$$

Analyse :

N% 17,60
tr. N % 17,48

Spectre infra-rouge de la cétone.

660(m) -743(m) -800(FF) -905(FF) -952(m) -966(f) -978(f) -1022(FF) -1041(FF) -1094(FF) -1208(F) -1253(m) -1266(m) -1323(ff) -1348(f) -1376(m) -1418(f) -1460(m) -1527(FF) -1597(m) -1874(FF) -2941(FF) -2967(FF) -3012(FF) -3127(m).

Méthyl-2-propyl-5-furanne.

A partir de 70 gr de méthyl-2-propionyl-5-furanne 50 gr d'hydrate d'hydrazine et 20 cc de soude 10 N, on obtient 56 gr (89%) de méthyl-2-propyl-5-furanne.

(68), (69). Voir page suivante.

$$E/773 = 138^\circ$$

$$n_D^{25} = 1,4482$$

Analyse : $C_8H_{12}O$

calc. C% 77,37

H% 9,74

tr. C% 77,49

H% 9,60

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Spectre infra-rouge.

676(f)-690(ff)-727(m)-730(m)-(ces deux bandes sont imparfaitement résolues)-781-FF-large)-843(F)-864(m)-881-888(f)-940(F)-953-959(F)-995(ff)-1019(FF)-1072(ff)-1183(m)-1218(F)-1242(m)-1342(ff)-1381(m)-1435(m)-1460(F)-1571(FF)-1616(F)-1643(ff)-1669(m)-1704(F)-2941(FF)-2980(FF)-3100(m).

Méthyl-2-butyryl-5-furanne.

Rendement 63% à partir de 80 gr d'anhydride butyrique et 41 gr de méthyl-2-furanne.

$$E/28 = 116-117^\circ$$

$$n_D^{18} = 1,5028 \quad (70)$$

Semicarbazone.

F = 151° (corr) aiguilles blanches.

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

F = 170° (corr) aiguilles rouges

$$\lambda_m = 398 \text{ m}\mu \quad \log = 4,40 \quad (CHCl_3)$$

Spectre infra-rouge (e=1/100)

664 (20)-750 (47)-766 ((4)-798 (82)-862 (31)-890 (72)-926 (59)-928 (59)-960 (68)-985 (44)-1024 (91)-1033 (90)-1040 (88)-1053 (88)-1092 (38)-1115 (62)-1208 (98)-1250 (78)-1285 (85)-1352 (78)-1370 (80)-1412 (68)-1449 (80)-1462 (78)-1512 (95)-1527 (ep 90)-1592 (82)-1667 (98)-2878 (76)-2950 (90)-3108 (38).

-
- (68). $E/742=116-118^\circ$ $n_D^{20} = 1,4473$ Chuikin Chemastina et Tcherk asova Zhur. obsch Khim 1938-8-674; C.A. 33-1316; Fittig Ann. 1889-250-166.
- (69). Ramonezai et Vargha J. Am. Chem.Soc. 1950-72-2737 indiquent $E/4,5 = 69,5-70^\circ$ semicarbazone : F = 156-157°.
- (70). Farrar et Levine J. Am. Chem. Soc. 1950-72-3695.

Méthyl-2-butyl-5-furanne.

Rendement 90% en utilisant la méthode habituelle.

$$E/750 = 164^{\circ} \quad n_D^{14} = 1,4560$$

Analyse: $C_9H_{14}O$ calc. C% 78,21 H% 10,21
tr. C% 78,12 H% 10,08

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Spectre infra-rouge ($e = 2:100$ mm).

730 (30)-754 (42)-826 (22)-877 (15)-898 (18)-915 (31)-
943 (71)-952 (71)-961 (75) -1000 (43)-1021 (98)-1080 (44)-
1111 (40)-1176 (62)-1183 (62)-1228 (91)-1379 (71)-1445 (78)-
1462 (78)-1572 (88)-1620 (53)-1701 (25)-2941 (93)-2980 (98)-
3100 (30).

Ethyl-2-acétyl-5-furanne.

Apartir de 9,6 gr d'éthyl-2-furanne, 5,5 gr d'anhydride acétique et une goutte de chlorure stannique, on obtient 6,9 gr de cétone (50 %).

$$E/34 = 107^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,5070$$

$$\lambda_m = 282 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,16$$

Analyse : calc. C% 69,54 H% 7,30
tr. C% 69,41 H% 7,29

Semicarbazone F = 162° (corr)
aiguilles blanches (alc. dilué)

Analyse: calc. C% 55,37 H% 6,71 N% 21,53
tr. C% 55,28 H% 6,40 N% 21,42

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

F = 206° (corr) prismes hexagonaux (acétate d'éthyle)

$$\lambda_m = 398 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,41 \text{ (CHCl}_3 \text{)}$$

Analyse : $C_{14}H_{14}O_5N_4$ calc. N% 17,60
tr. N% 17,60

Spectre infra-rouge de la cétone ($e = 1/100$ mm).

806 (83)-920 (78)-933 (42)-941 (46)-948 (50)-965 (61)-
995 (41)-1020 (ep.78)-1029 (84)-1066 (44)-1111 (85)-1208 (77)-
1299 (95)-1323 (65)-1387 (87)-1374 (70)-1385 (68)-1427 (60)-
1437 (60)-1456 (58)-1513 (98)-1590 (71)-1672 (99)-2678 (60)-
2950 (71)-3106 (38).

Diéthyl-2-5-furanne.

La réduction de l'acétyl-éthylfuranne donne le diéthylfuranne avec un rendement de 93 %.

$$E/768 = 138^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,4518$$

Analyse : $C_8 H_{12} O$ calc. C% 77,37 H% 9,74
tr. C% 77,19 H% 9,57

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Spectre infra-rouge ($e=5/100$ et moins de $1/100$ dans les parties soulignées).

676(ff)-690(ff)-729(ff)-776(FF)-797(f)-837(m)-877(ff)-
921(ff)-941(FF)-1000(ep.)-1008(FF)-1060(F)-1115(ff)-
1166(f)-1186(F)-1214(F)-1258(m)-1289(ff)-1333(m)-
1377(F)-1468(FF)-1577(FF)-1621(F)-1669(m)-1715(m)-
2940(F)-2980(FF)-3096(m).

Propyl-2-propionyl-5-furanne.

Préparé avec un rendement de 64% à partir de 11 gr de propylfuranne, 13,5 gr d'anhydride propionique et une goutte de chlorure stannique.

$$E/13 = 112-113^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,4991$$

$$\lambda_m = 274 \text{ m}\mu = \log \varepsilon = 4,23$$

Analyse : $C_{10} H_{14} O_2$ calc. C% 72,26 H% 8,49
tr. C% 72,10 H% 8,46

Semicarbazone. F = 141° petites tablettes blanches.

Analyse: $C_{10} H_{15} O_2 N_3$ calc. C% 57,40 H% 7,23 N% 20,08
tr. C% 57,47 H% 7,10 N% 20,15

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

F = 134° (corr) aiguilles rouges.

$$\lambda_m = 398 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,44 \quad (CHCl_3)$$

Spectre infra-rouge de la cétone ($e=\text{inférieure à } 1/100 \text{ mm}$).

746 (f)-795(FF)-907(FF)-965(m)-982(f)-1018(F)-1037(F)-
1099(m)-1209(F)-1263(m)-1346(m)-1365(m)-1381(m)-1418(m)-
1437(ff)-1462(m)-1515(FF)-1595(FF)-1675(FF)-2941(FF)-
2980(FF)-3100(m).

Di-n-propyl-furanne.

Rendement 90 %.

E/770 = 174-175° $n_D^{21,5} = 1,4521$ $n_D^{18} = 1,4543$

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Analyse : $C_{10}H_{16}O$ calc. C% 78,89 H% 10,59
tr. C% 78,95 H% 10,25

Spectre infra-rouge (e = 2/100 mm).

740 (24)-778 (95)-799 (53)-862 (23)-891 (28)-960 (82)-
1010 (89)-1083 (43)-1160 (38)-1181 (75)-1205 (63)-1245 (50)-
1282 (38)-1339 (40)-1377 (62)-1435 (54)-1464 (78)-1573 (85)-
1616 (44)-1658 (32)-1698 (38)-2940 (88)-2980 (95)- 3100 (32).

Diméthyl-2-5-acétyl-3-furanne.

On chauffe au bain-marie pendant une heure 48 gr de diméthyl-furanne-2-5 redistillé sur sodium avec 60 gr d'anhydride acétique et 1 cc de chlorure stannique. On neutralise l'acide acétique formé avec du carbonate de sodium, et entraîne la cétone à la vapeur. Après le traitement habituel, on obtient 42 gr (61 %) de diméthyl-2-5-acétyl-3-furanne (71).

E/19 = 90° E/16 = 87° $n_D^{20} = 1,4882$
 $\lambda_m = 272 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 3,61$

Semicarbazone : F = 199-201° (corr)

Analyse : $C_9H_{13}O_2N_3$ calc. C% 55,37 H% 6,71 N% 21,53
tr. C% 55,46 H% 6,68 N% 21,39

Spectre infra-rouge de la cétone.

641(f)-673(m)-745(m)-754(m)-799(FF)-926(m)-943(F)-992(m)-
1010(F)-1016(f)-1060(m)-1130(ff)-1148(ff)-1199(F)-1233(F)-
1277(m)-1304(ff)-1353(m)-1368(m)-1385(m)-1403(F)-1575(FF)-
1613(m)-1672(FF)-2837(F)-2933(FF)-3077(m).

Diméthyl-2-5-éthyl-3-furanne.

Par réduction de l'acétyldiméthylfuranne, on obtient le diméthyl-éthylfuranne avec un rendement de 84 %.

(71). Magnanini et Bentivoglio Gazz. chim. Ita. 1894-24-I-433
Magnanini et Sceidt Gazz. chim. it. 1892-22-I-436
Gilman et Calloway J. Am. chem. Soc. 1933-55-4197
Gilman, Burtner et Calloway J. Am. Chem. Soc. 1935-57-907.
Hurd et Wilkinson J. Am. Chem. Soc. 1948-70-739
Levine et Farrar J. Am. Chem. Soc. 1949-71-1207 E/23=95° E/760=196°

$$E/40 = 61^\circ \quad E/756 = 144-145^\circ \quad n_D^{17} = 1,4532 \quad (72)$$

Spectre infra-rouge ($e = 5/100$ mm)

672 (55)-763 (80)-799 (91)-864 (72)-922 (92)-941 (92)-
959 (68)-993 (91)-1006 (85)-1019 (78)-1030 (78)-1054 (71)-
1085 (52)-1129 (67)-1157 (88)-1218 (95)-1258 (98)-1316 (88)-
1381 (89)-1401 (64)-1453 (95)-1464 (91)-1590 (98)-1661 (63)-
1639 (98)-2725 (32)-2967 (99)-3096 (38).

Diméthyl-2-5-propionyl-3-furanne;

La préparation est tout à fait identique à celle du diméthyl-2-5-acétyl-3-furanne. A partir de 48 gr. de diméthylfuranne, 70 gr d'anhydride propionique et 1 cc de on obtient 55 gr (72 %) de cétone.

$$E/2 = 94-95^\circ \quad E/21 = 102-103^\circ \quad F = 22^\circ$$

$$\lambda_m = 272 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 3,60 \text{ (alcool)} \quad (73)$$

Semicarbazone .

$$F = 163^\circ \text{ (corr.)}$$

$$\lambda_m = 275 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,02 \text{ alcool}$$

Analyse : $C_{10}H_{15}O_2N_3$ cal. C% 57,40 H% 7,23 N% 20,08
tr. C% 57,12 H% 7,19 N% 20,18

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

$$F = 171^\circ \text{ (corr.) écailles rouges}$$

$$\lambda_m = 393 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,35 \text{ (CHCl}_3 \text{)}.$$

Analyse : $C_{15}H_{16}O_5N_4$ calc. N% 16,86
tr. N% 16,89

Spectre infra-rouge de la cétone.

658(f)-690(m)-752(ff)-794(FF)-921(FF)-986(f)-1016(m)-
1079(ff)-1135(ff)-1147(ff)-1178(m)-1230(F)-1368(m)-
1377(m)-1400(m)-1449(f)-1577(FF)-1616(f)-1675(FF)-
2837(FF)-2933(FF)-3080(m).

(72).- Th. Morel. Thèse Delft 1946, p. 194 indique $E = 140-141^\circ$

$$n_D^{20} = 1,4523.$$

(73).- Levine Heid et Farrar. J. Am. Soc. 1949, 71-1207 donnent
 $E/23 = 105-107^\circ$ 2-4-D.N.P. $F = 171-172^\circ$.

Diméthyl-2-5-propyl-furanne.

Rendement 76 % par la méthode habituelle.

$$E/771 = 160^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,4686$$

Analyse : $C_8 H_{14} O$ calc. C% 78,21 H% 10,21
tr. C% 78,02 H% 10,20
Coloration violette avec le chloranile.

2-(Méthyl-5'-furyl-2'-)propanol-2.

Apartir du magnésien de l'iodure de méthyle, préparé avec 25 gr de magnésium et 150 gr d'iodure de méthyle, et 100 gr de méthyl-2-acétyl-5-furanne dans 200 cc d'éther, on obtient après le traitement habituel, 62 gr d'alcool; liquide incolore qui jaunit rapidement.

$$E/15 = 77-80^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,485$$

Cet alcool est très facilement déshydraté : on n'a pu obtenir d'échantillon de pureté analytique de cet alcool, ni aucun dérivé cristallisé.

Méthyl-2-isopropyl-5-furanne.

a) par distillation de l'alcool tertiaire précédemment décrit à la pression ordinaire, au bain métallique (200-250°) on obtient assez facilement de petites quantités de méthyl-iso-propénylfuranne très pur.

$$E/13 = 41-42^{\circ} \quad n_L^{19} = 1,5046$$

Analyse : $C_8 H_{10} O$ calc. C% 78,67 H% 8,25
tr. C% 78,80 H% 8,10

Spectre infra-rouge.

675(m)-742(ff)-782(FF)-880(F)-944(m)-963(m)-1008(f)-
1025(F)-1142(m)-1222(m)-1293(ff)-1316 (ff)-1361(m)-
1381(f)-1441(m)-1451(m)-1541(F)-1603(F)-1637(F)-
1669(f)-2740(ff)-2933(FF)-3067(m).

b) pour préparer des quantités appréciables de méthyl-iso-propénylfuranne on chauffe à reflux sous azote pendant 30 minutes 55 gr d'alcool tertiaire avec 50 cc d'anhydride acétique et 19 gr d'acétate de potassium fraîchement fondu. On neutralise l'acide acétique formé et détruit l'anhydride en excès par la soude 10 N en quantité calculée, et entraîne à la vapeur, en maintenant un courant d'azote. On recueille le distillat dans un ballon contenant quelques cristaux de ditertiobutyl-p-crésol.

Après l'extraction à l'éther, séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, on rectifie et obtient 39 gr de méthyl-iso-propénylfuranne (63 %).

$$E/17 = 56^\circ \quad n_D^{18} = 1,4934$$

Méthyl-2-isopropyl-5-furanne.

12,2 gr de méthyl-iso-propénylfuranne fraîchement distillé sont hydrogénés dans l'éther anhydre en présence de 250 mg de catalyseur à l'oxyde de palladium sur carbonate de strontium (10%). L'absorption est assez rapide. Elle cesse quand 2,01 g d'hydrogène ont été consommés (théorie 2,24). On filtre, chasse l'éther, au bain-marie; on distille le résidu. On obtient 7 gr de méthyl-iso-propylfuranne. $E = 134-138^\circ$. Après 15 minutes de reflux sur sodium, et nouvelle rectification, on obtient 3,8 gr de méthyl-iso-propylfuranne pur.

$$E/761 = 136^\circ \quad n_D^{19} = 1,4427 \quad (74)$$

Coloration rouge vineux avec le chloranile.

Odeur agréable, très différente de celle des autres furannes, fruitée, rappelant celle de l'octanone-2-.

Spectre infra-rouge. (ϵ inférieur à 1/100 mm).

799(Ff)-873(ff)-893(ff)-938(F)-966(m)-1020(F)-
1057(m)-1078(f)-1110(f)-1144(m)-1190(m)-1220(F)-
1308(f)-1353(m)-1379(m)-1460(m)-1575(F)-1618(m)-
2874(F)-2967(F)-3067(f)-.

(74); L.W. Butz. J. Am. Chem. Soc. 1935-57-1314 prépare ce furanne par déshydratation de la dibétone, elle même préparée à partir de la méthylhepténone naturelle. Il indique : $E/770 = 135-137^\circ \quad n_D^{25} = 1,4429$.

Tétraméthylfuranne.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur avec joint à mercure, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on met 240 gr d'anhydride acétique fraîchement distillé, puis goutte à goutte, en maintenant la température à -10° , 103° gr d'acide sulfurique concentré. On ajoute, toujours en maintenant la température entre -15 et -10° , 126 gr d'homomésitone (75). L'addition dure environ 3 heures. On laisse le ballon à 0° pendant 24 heures, puis à la température du laboratoire pendant encore 24 heures. On y verse sur de la glace, lave abondamment à l'eau pour éliminer complètement l'acide et sèche à l'exsiccateur pendant 30 heures. La sultone (75 gr) est mélangée intimement avec 40 gr de chaux vive et 2 cc de quinoléine. On chauffe ce mélange dans un ballon de Claisen, au bain métallique, à $200-230^{\circ}$. Le liquide qui distille est recueilli sur de la potasse 10 N. Après décantation, lavage à l'eau, séchage et distillation sur sodium, on obtient 28 gr de tétraméthylfuranne (23 % à partir de la cétone éthylénique).

$$E/18 = 50^{\circ} \quad E/42 = 63^{\circ} \quad n_D^{17} = 1,4586 \quad (76)$$

Coloration bleue avec le chloranile.

<u>Analyse</u> : $C_8H_{12}O$	calc. C%	77,37	H%	9,74
	tr. C%	77,07	H%	9,88

Spectre infra-rouge.

707(Ff)-811(Ff)-913(Ff)-935(m)-951(f)-996(F)-1027(f)-
1058(ff)-1098(ff)-1142(m)-1157(m)-1247(m)-1284(m)-
1377(f)-1391(f)-1447(m)-1546(ff)-1553(ff)-1585(f)-
1600(Ff)-1628(ff)-1658(F)-1692(ff)-1715(ff)-2732(ff)-
2899(Ff)-2933(Ff).

On remarquera l'absence de bande dans la région 3100 cm^{-1} , même sous forte épaisseur (5/100 mm), ce qui montre l'absence d'isomère (diméthyléthylfuranne par exemple (77)).

(75). R. Heilmann et G. de Gaudemarie. Bl. 1954-992.

(76). Willstätter et Clarke Ber. 1914-46-308 $E/12 = 45-46^{\circ}$

Reichstein, Zschokke et Syz. Helv. Chim. Acta. 1932-15 - 1112
 $E/12 = 44^{\circ}$.

R. Gaertner et R.G. Toukyn J. Am. Chem. Soc. 1951-73-5872

$E/748 = 145-148^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,4550$.

Pour la méthode, voir Morel et Verkade Rec. Trav. P.B. 1949-68-621.

(77). Une isomérisation au cours de la synthèse de la sultone n'aurait rien de surprenant; de plus il est impossible de séparer par distillation le tétraméthylfuranne de l'éthyldiméthylfuranne (Voir réf. 73 Reichstein et al). L'absence de bande à 3100 cm^{-1} paraît suffisante pour montrer l'homogénéité du produit.

Diméthyl-2-5-éthyl-3-acétyl-4-furanne.

A partir de 12,4 gr de diméthyl-2-5-éthyl-3-furanne, 13 gr d'anhydride acétique et une goutte de Sn Cl_n , on obtient dans les conditions habituelles 8,8 gr (53 %) de cétone.

$$E/13 = 108^\circ \quad F = 14^\circ \quad n_D^{19} = 1,4933$$

$$\text{Analyse : } C_{10} H_{14} O_2 \quad \begin{array}{ll} \text{cal. C\%} & 72,26 \\ \text{tr. C\%} & 72,53 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{H\%} & 8,49 \\ \text{H\%} & 8,82 \end{array}$$

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

$$F = 154^\circ \text{ prismes rouges}$$

$$\text{Analyse: } C_{16} H_{18} O_5 N_4 \quad \begin{array}{ll} \text{calc. N\%} & 16,18 \\ \text{tr. N\%} & 16,18 \end{array}$$

Toutes les tentatives de réduction de cette cétone ont échoué (v.p.).

Heptanedione-2-5.

On chauffe à reflux pendant 12 heures 24 gr de méthyl-2-éthyl-5-furanne avec 10 cc d'eau et 0,7 cc d'acide sulfurique 2 N dans 20 cc d'acide acétique. Le liquide d'abord hétérogène, s'homogénéise rapidement, et brunit.

On neutralise avec du carbonate de sodium, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse le solvant et rectifie. On obtient ainsi 21 gr d'heptane dione-2-5 (75 %).

$$E/16 = 98-89^\circ \quad n_D^{15} = 1,4341 \quad (78)$$

N-p-nitrophénylpyrrole.

128 mg d'heptadione, 140 mg de p-nitraniline dans 1 cc d'alcool avec une trace d'acide chlorhydrique sont chauffés à reflux pendant 3 heures. On verse dans 5 cc de carbonate de sodium à 10 %, afin de neutraliser complètement l'acide et de précipiter la totalité du pyrrole. On sèche sur déhydrite pendant 24 heures; le produit sec pèse 211 mg (92 %). On le dissout dans 50 cc de cyclohexane de benzène et 50 cc de benzène, ou dans 100 cc d'isooctane, et chromatographie sur alumine. On élue par le même solvant contenant 1 % de chloroforme. La p-nitraniline en excès reste sur la colonne. Le pyrrole est beaucoup moins facilement adsorbé. On évapore le solvant qui le contient, et recristallise de l'alcool ou de l'isooctane.

$$F = 100-101^\circ \quad (\text{corr.})$$

(78). G.K. Hughes, F. Lions, J. Mansell et T. Wilkinson J. Proc. N.S. Wales 1938-71-406; C.A. 1939-33-590. Ces auteurs qui préparent cette dicétone autrement donnent $E/21 = 90^\circ$.

$$\lambda_m = 308 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 3,82 \quad (\text{CHCl}_3)$$

Analyse : $\text{C}_{13} \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{N}_2$ calc. N% 12,17
tr. N% 12,16

Spectre infra-rouge de la dicétone, (e=2/100 mm)

783(m)-904(ff)-985(F)-1020(m)-1052(m)-1087(m)-1115(FF)
1166(FF)-1192(F)-1222(F)-1267(m)-1361(F)-1404(F)-
1706(FF)-2933(FF)-3425(m).

Octanedione-2-5.

On prépare cette dicétone comme l'heptanedione, avec un rendement de 80 %.

$$E/17 = 101^\circ \quad E/38 = 121^\circ \quad n_D^{17} = 1,4316$$

Analyse : $\text{C}_8 \text{H}_{14} \text{O}_2$ calc. C% 67,57 H% 9,93
tr. C% 67,80 H% 9,71

p-Nitrophénylpyrrole.

F = 70-71° (écaillés jaunes-isoctane)

$$\lambda_m = 309 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 3,82 \quad (\text{CHCl}_3)$$

Analyse : $\text{C}_{14} \text{H}_{16} \text{O}_2 \text{N}_2$ calc. N% 11,47
tr. N% 11,50

Spectre infra-rouge de la dicétone. (e = 1/100 mm)

757(F)-800(ff)-894(f)-975(f)-1026(m)-1074(m)-
1095(f)-1130(F)-1167(F)-1190(m)-1218(ff)-1239(ff)-
1266(ff)-1316(ff)-1370(FF)-1410(F)-1464(m)-1715(FF)-
2976(F)-2915(F)-3472(f).

Nonane-dione-2-5.

Préparée à partir du méthyl-2-butyl-5-furanne comme l'heptanedione avec un rendement de 81 %.

$$E/21 = 119^\circ \quad n_D^{20} = 1,4356 \quad (79)$$

(79). Hunsdiecker Ber. 1942-75-450 indique E/15 = 113°.

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 71-72° (ligroïne (100-120°) aiguilles jaunes)

$\lambda_m = 308 \text{ m}\mu \log \xi = 3,79$ (CHCl₃)

Analyse : C₁₅ H₁₈ N₂ O₂ calc. N% 10,85
tr. N% 10,95

Octanedione-3-6.

Préparée à partir du diéthyl-2-5-furanne. Rendement 87 %.

E/15 = 99-100° F = 33° (pentane) (80)

p-Nitrophénylpyrrole.

F = 95-96° (méthanol aiguilles jaunes)

$\lambda_m = 310 \text{ m}\mu \log \xi = 3,81$ (CHCl₃)

Analyse : C₁₄ H₁₆ O₂ N₂ calc. N% 11,47
tr. N% 11,47

Spectre infra-rouge de la dicétone (fondu sur lame de sel gemme)
812(F)-990(ff)-1032(m)-1111(F)-1267(ff)-1284(m)-
1357(F)-1374(F)-1406(F)-1441(m)-1686(FF)-2975(F)-
2890(F)-3378(f)-.

Decanedione-4-7.

Préparée à partir du dipropyl-2-5-furanne avec un rendement de 87 %

E/20 = 126-127° F = 29-30°

Analyse : C₁₀ H₁₈ O₂ calc. C% 77,03 H% 8,31
tr. C% 77,18 H% 8,50

Spectre infra-rouge (fondu sur lame de sel gemme).

761(f)-896(m)-1042(F)-1075(m)-1124(FF)-1160(m)-
1185(ff)-1239(ff)-1264(ff)-1364(FF)-1406(FF)-
1464(F)-1701(FF)-2959(F)-3448(f).

(80).- Blaise C.R. 1914-188-504 , E/14 = 98° F = 34-35°
(Rendement 34 %).

Ethyl-3-hexanedione-2-5.

On chauffe à reflux pendant 8 heures, 31,5 gr de diméthyl-2-5-éthyl-3-furanne dans 30 cc d'acide acétique, 15 cc d'eau et 1 cc d'acide sulfurique 2 N. On laisse refroidir, neutralise l'acide par du bicarbonate de sodium, extrait à l'éther, sèche, chasse le solvant, et rectifie dans un appareil à reflux total. On récupère d'abord 12 gr de furanne non transformé, puis 14 gr (38 %) de cétone.

Une seconde distillation fournit un produit de pureté analytique. Rendement 60 % en tenant compte du furanne récupéré.

E/26 = 99-100°	E/43 = 114-115°. $n_D^{15} = 1,4339$
<u>Analyse</u> : $C_8 H_{14} O_2$	calc. C% 67,57 H% 9,93
	tr. C% 67,49 H% 9,90

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 115° (corr.) aiguilles jaunes (alcool)

$\lambda_m = 322 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 3,84$ ($CHCl_3$)

<u>Analyse</u> : $C_{14} H_{16} N_2 O_2$	calc. N% 11,47
	tr. N% 11,55

Spectre infra-rouge de la dicétone ($e = \text{inf}^{\text{re}}$ à 1/100mm)

718(f)-730(f)-778(f)-870(ff)-907(m)-996(F)-
1026(F)-1070(ff)-1107(m)-1136(f)-1164(F)-1181(m)-
1212(ff)-1247(m)-1305(ff)-1366(FF)-1406(F)-
1429(f)-1464(m)-1711(FF)-2890(FF)-2941(FF)-
3448(f).

Propyl-3-hexanedione-2-5.

Préparée comme l'éthyl-3-hexanedione-2-5 avec un rendement de 35 % (61 % en tenant compte du furanne récupéré).

E/17 = 105-106°	$n_D^{15} = 1,4378$
<u>Analyse</u> : $C_9 H_{16} O_2$	calc. C% 69,19 H% 10,32
	tr. C% 68,97 H% 10,30

Le p-nitrophénylpyrrole de cette dicétone n'a pu être obtenu avec la pureté analytique (point de fusion bas et recristallisation difficile).

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone.

F = 165-166° (corr.) ($CHCl_3$ / Me OH)

Analyse : $C_{12}H_{24}O_8N_8$ calc. N% 21,70
tr. N% 21,67

Spectre infra-rouge de la dicétone.

718(m)-741(m)-769(f)-900(ff)-965(FF)-1007(ff)-
1028(ff)-1080(ff)-1109(f)-1125(m)-1160(F)-
1174(ép.)-1202(ff)-1227(m)-1294(f)-1361(FF)-
1403(m)-1429(m)-1466(F)-1704(FF)-2890(FF)-
2941(FF)-3425(f).

Méthyl-2-heptanedione-3-6.

76 %. A partir du méthyl-2-isopropylfuranne, avec un rendement de-

E/19 = 97-98° $n_D^{21} = 1,4309$ (82)

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 112° (alcool) λ_m 303 m μ log ϵ = 3,79 (CHCl₃)

Spectre infra-rouge de la dicétone (e=1/100mm).

768(f)-896(ff)-927(ff)-973(ff)-1024(F)-1979(F)-
1095(F)-1163(FF)-1190(m)-1241(m)-1299(m)-1353(FF)-
1379(FF)-1397(F)-1443(ff)-1462(F)-1515(ff)-1709(FF)-2
2933(FF)-2959(FF)-3420(f).

(82).- Cette dicétone a été souvent obtenue dans la dégradation de
dérivés terpéniques.

Wallach et Meister. Ann. 1891-362-263 E/211° $n_D^{18} = 1,4305$

Tiemann et Semmler. Ber. 1897-30-433 E/23 = 102-106°

Prileshajew Zentr. 1911-11-268 E/15 = 94-95° $n_D^{16,2} = 1,4356$

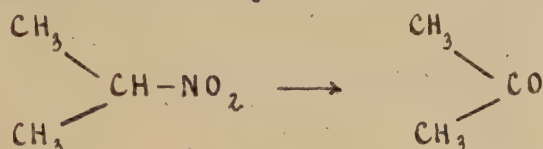
Harries. Ber. 1902-35-1182 E/12 = 90-92°

Read et Waters . J.Chem.Soc. 1929-2169. (Voir aussi réf. 71).

C H A P I T R E II

Les DICETONES -1-4 par la REACTION de N E F

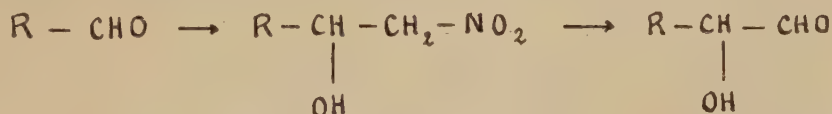
Les dérivés sodés de la forme "aci" des nitroparaffines primaires ou secondaires, traités par les acides, ne régénèrent pas la forme nitrée vraie; il y a rupture au niveau de la liaison carbone-azote, et formation d'aldéhyde ou de cétone (80). Par exemple (81) :



Cette réaction a été fort étudiée ces dernières années (82), certaines nitroparaffines étant devenues commerciales ou facilement accessibles. Elle paraît très générale, bien qu'on ait signalé quelques cas où elle ne s'applique pas. (82).

L'introduction au groupe NO_2 dans une molécule aliphatique ou cyclanique se fait de diverses façons :

a) condensation du type aldolisation entre un aldéhyde et un mélange d'épimères d'aldoses homologues (83).



(80).- Pour une revue générale de la réaction de Nef, voir Wayland E. Noland Chem. Rev. 1955-55-136-153.

(81).- J.U. Nef, Ann. 1894-280-263.

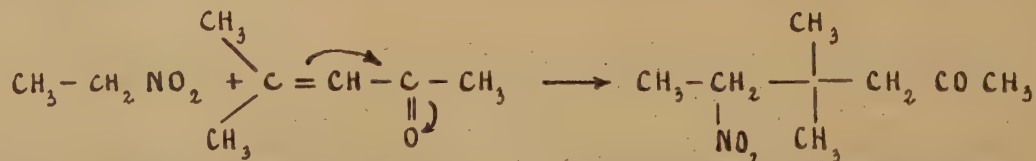
(82).- W.E. Parham W.T. Hunter R.Hanson J.Chem. Am. Soc. 1951-73-5068; E.E. van Tamelen et R.J. Thiede J.Am.Chem.Soc. 1952-74-2615; (la réaction n'a pas lieu avec les adduits du nitroéthylène, ou des nitroéthylènes substitués avec le cyclopentadiène; voir cependant W.C. Wildman et D.R. Saunders. J. Am.Chem. Soc. 1954-76-946a) J.M. Grosheintz et H.O.L. Fisher J.Chem.Am.Soc. 1948-70-1479 ; D.J. Cook O.R. Peirce et E.T.mcBee J.Am.Chem.Soc.1954-76-83; K.Johnson J.Org.Chem. 1943-8-10.

(83).-J.C. Sowden et H.O.L.Fisher J.Am.Chem.Soc.1945-67-1713; J.C. Sowden, J.Am.Chem.Soc. 1950-72-3325 ; pour une revue générale voir J.C.Sowden Advances in Carbohydrate Chemistry 6-291 Acad.Press.N.Y. 1951.

b) condensation entre un diène et un nitroéthylène : d'où une synthèse de cyclohexanones (84) et de quelques bicyclanones (85);

c) condensation du type Michael entre un nitrile (86), un ester (87), une cétone (88) éthylénique avec une nitroparaffine (89), ou encore une base de Mannich (90).

Ce dernier type de réaction introduit le groupe NO_2 , sur le carbone par rapport au groupe qui polarise initialement la double liaison ; ainsi :



Une synthèse des dicétones 1-4 utilisant successivement une réaction de Michael et une réaction de Nef, paraît donc séduisante. Malheureusement, la réaction de formation des nitrocétones donne des rendements dans l'ensemble assez mauvais. Les catalyseurs basiques employés ont été : le méthylate de sodium en quantité équimoléculaire ou catalytique (90) la diéthylamine (91) et la triéthylamine.

Les meilleurs rendements sont obtenus avec la diéthylamine selon la technique de Kloetzel : emploi de diéthylamine à 25° pendant 30 jours. Toutefois, les cétones ainsi préparées sont assez impures. Dans la plupart des cas, on n'a pu obtenir d'échantillon de pureté analytique. Les réactifs usuels du groupe carbonyle ne donnent la plupart du temps des huiles incristallisables, même après chromatographie. Dans quelques cas cependant, on a pu préparer des semicarbazones.

(84).- W.C. Wildman et R.B. Wildman, J. Org. Chem. 1952-17-581.

(85).- E.E. van Tamelen et R.J. Thiede, J. Am. Chem. Soc. 1952-74-2615; W.C. Wildman et D.R. Saunders, J. Org. Chem. 1954-19-381.

(86).- Organic Reaction V. p. 99.

(87).- M.C. Kloetzel J. Am. Chem. Soc. 1948-70-3571.

(88).- H. Schechter, D.E. Ley et L. Zeldin J. Am. Chem. Soc. 1952-74-3664.

(89).- N.S. Gill, K.B. James, F. Lions et K.T. Potts, J. Am. Chem. Soc. 1952-74-4923.

(90).- L.I. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1948-71-2678 ; L.I. Smith, obtient la nitro-1-diméthyl-2-2-pentanone-4 à partir du nitrométhane et de l'oxyde de mésityle.

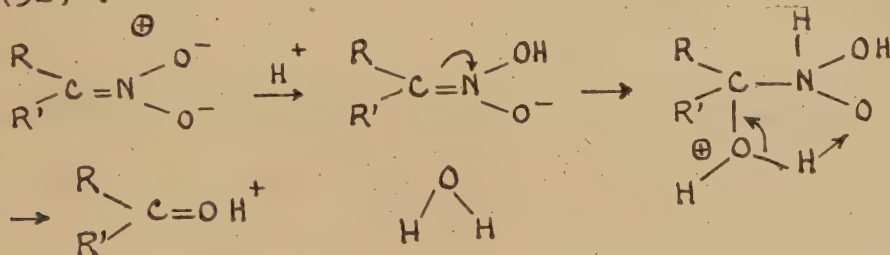
Les produits de la réaction sont cependant des nitrocétones, comme le prouvent :

a) leur spectre infra-rouge (bande de carbonyle non conjugué avec une double liaison, dans la région de 1700-1710 cm^{-1} ; bande de groupe nitré à 1350- et 1340 cm^{-1});

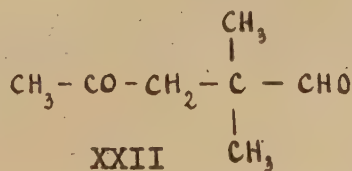
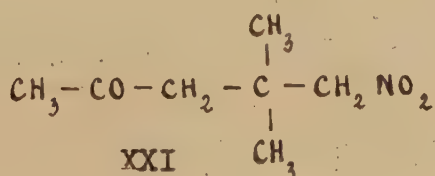
b) leur transformation aisée en dicétones 1-4-, elles-mêmes caractérisées, soit par leur N-p-nitrophénylpyrrole, soit par leur bis-dinitrophénylhydrazone.

L'oxyde de mésityle et le nitroéthane conduisent à la diméthyl-3-3-nitro-2-hexanone-5 avec un rendement de 55 %. Par contre, en dépit d'une grande variété dans le choix des conditions opératoires, la méthyl-2-heptène-4-one-6 ne donne qu'un rendement de 7% maximum en cétone d'ailleurs impure.

E.E. van Tamelen et R.J. Thiede proposent pour la réaction de Nef, le mécanisme suivant, très analogue à celui de l'hydrolyse des oximes (92) :



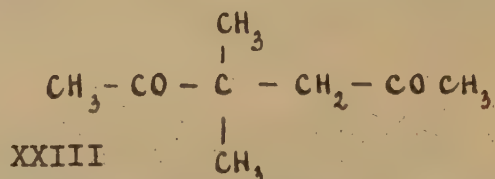
Ces auteurs déduisent de cette analogie, que parmi les facteurs qui diminuent la réaction de Nef, et par suite, par le jeu des réactions secondaires, abaissent le rendement, l'encombrement stérique du groupe nitro joue un rôle prépondérant. Ils trouvent que la diméthyl-2-2-nitro-1-pentanone-4 (XXI) ne donne pas de diméthyl-2-2-lévulinaldéhyde (XXII), en accord avec leurs prévisions théoriques :



(92).- E.E. van Tamelen et R.J. Thiede, J.Am.Chem.Soc. 1952-74-2615; le mécanisme ne rend pas compte de la coloration bleue intermédiaire D'après S.S. Nametkin, J.SoC.phys.chim. Russe 1913-45-1414, on a :

Il semble toutefois que ce facteur n'ait pas l'importance que ces auteurs lui prêtent : en effet, la diméthyl-3-3-nitro-2-hexanone-5 (XXIII), où le groupe nitré est plus encombré que dans XXI, donne la diméthyl-3-3-hexanedione-2-5 avec un rendement de 70 %.

L'expérience montre que les effets purement électroniques acquièrent plus d'importance que l'encombrement stérique au sens purement mécanique, puisque la préparation de cétones telles que XXIII est possible :



L'application successive à une cétone éthylénique d'une réaction de Michael et d'une réaction de Nef permet donc d'atteindre des dicétones 1-4 difficilement accessibles autrement. Le rendement en nitrocétone devrait cependant être amélioré pour que la méthode ait un réel intérêt préparatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Diméthyl-3-3-nitro-2-hexanedione.

a) 45 gr d'oxyde de mésityle, 40 gr de nitroéthane, et 1 gr de sodium dissout dans 150 cc de méthanol sont chauffés à reflux pendant 48 heures. On acidifie avec un peu d'acide acétique, évapore, le méthanol, reprend à l'éther, lave la couche étherée, sèche, chasse le solvant, rectifie. On a ainsi 20 gr d'une huile jaune pâle, peu odorante, E/1 = 88-100°. On ne peut obtenir d'échantillon de pureté analytique par redistillation. On fait la semicarbazone d'une petite fraction, régénère la cétone par agitation dans HCl 2 N sous cyclohexane; après évaporation de ce dernier solvant, et distillation, on obtient la nitrocétone pure.

$$E/2,5 = 96^\circ \quad n_D^{23} = 1,44509$$

<u>Analyse</u> : $C_8H_{15}O_3N$	calc. C%	55,47	H%	8,73	N%	8,09
	tr. C%	55,21	H%	8,37	N%	8,41

Semicarbazone F = 171-173° (corr) (paillettes blanches, alcool dilué).

<u>Analyse</u> : $C_9H_{18}O_3N_4$	Calc. C%	46,94	H%	7,88	N%	24,33
	tr. C%	46,89	H%	7,76	N%	24,53

b) Par la méthode de Kloetzel. 45 gr d'oxyde de mésityle, 40 gr de nitroéthane et 8 gr de diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 48 heures. On reprend par l'éther, lave à l'acide chlorhydrique 2 N à plusieurs reprises, puis à l'eau, sèche et distille. On obtient : 18-24 gr d'une huile malodorante jaune qui donne par redistillation 12-15 gr de nitrocétone pure. En abandonnant dans un thermostat à 35° pendant un mois le même mélange, on obtient en opérant comme ci-dessus 18 à 20 gr de cétone pure.

Diméthyl-3-3-hexanedione-2-5.

17,3 gr d'oxyde de mésityle de carbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium, chasse le solvant, et rectifie le résidu. On obtient ainsi 10,0 gr de dicétone (70%) pratiquement pure.

$$E/25 = 99^\circ \quad n_D^{20} = 1,4344 \text{ (93)}$$

(93).- T.M. Patrick J. Org. Chem. 1952-17-1269, donne E/20=93° $n_D^{23}=1,4365$.

Le composé décrit par C.E. Miller J. of the Am. Pharm. Ass. 1942-31-516, E/15 = 46-47° est en réalité l'acétate du diacétone alcool; il s'agit d'une erreur de nomenclature.

Cette cétone ne donne pas la réaction du copeau de pin; elle ne fournit évidemment pas non plus de p-nitrophénylpyrrole.

Bis-2-4dinitrophénylhydrazone.

F = 213° (pyridine = méthanol) (gros prismes orangés).

Analyse: $C_{20}H_{22}O_8N_8$ calc. N% 22,35
tr. N% 22,35

$\lambda_m = 358 \text{ m}\mu \log \varepsilon = 4,65$ ($\varepsilon = 45.000$) ($CHCl_3$)

Spectre infra-rouge de la dicétone.

690(m)-800(m)-882(m)-964(m)-1013(f)-1043(f)-1126(F)-
1163(F)-1195(m)-1250(f)-1287(ff)-1359(FF)-1379(f)-1393
(f)-1476(m)-1443(m)-1465(m)-1701(FF)-1709(ép.)-
2967(FF)-3413(m).

Nitro-2-méthyl-3-hexanone-5.

En utilisant soit la méthode au méthylate, soit la méthode de Klotzel, on obtient à partir de la pentène-3-one-2 (17 gr) et du nitroéthane (15 gr) que -6),5 gr (19-27 %) de nitrocétone qui n'a d'ailleurs pas donné de bonne analyse.

E/2 = 95-100°

Semicarbazone F = 107° (alcool dilué).

Analyse: $C_8H_{16}O_3N_4$ calc. C% 44,43 H% 7,46 N% 25,91
tr. C% 44,00 H% 7,20 N% 26,40

Méthyl-3-hexanedione.

A partir de 8,0 gr de nitrocétone, en opérant comme pour la diméthyl-3-3-hexanedione-2-5, on obtient 1,9 gr (30%) de méthyl-3-hexanedione-2-5, E/20 = 80-85%, qu'on transforme en pyrrole par la méthode habituelle.

N-p-nitrophénylpyrrole (triméthyl-2-3-5-N-p-nitrophénylpyrrole).

F = 116° (coor) aiguilles jaunes (alcool)

$\lambda_m = 323 \text{ m}\mu \log \varepsilon = 3,83$ (94) ($CHCl_3$)

(94).- La position du maximum d'absorption dans l'U.V. correspond exactement à celle du pyrrole de l'athyl-3-hexanedione-2-5 (voir p.).

Analyse : $C_{13}H_{14}O_2N_2$ calc. C% 67,81 H% 6,13 N% 12,17
tr. C% 67,92 H% 6,33 N% 12,05

Nitro-2-isopropyl-3-hexanedione.

Cette cétone est obtenue avec un rendement de 18% à partir de l'isobutylidène acétone. On n'a pu obtenir ni d'analyse convenable de la cétone, ni de semicarbazone.

$E/1,5 = 122-123^\circ$ $n_D^{20} = 1,464$

Isopropyl-3-hexanedione-2-5.

Cette cétone est préparée avec un rendement de 56 % à partir de la cétone nitrée correspondante.

$E/4 = 89-91^\circ$ $n_D^{20} = 1,4447$

Analyse: $C_8H_{18}O_2$ calc. C% 69,19 H% 10,32
tr. C% 69,47 H% 10,59

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 81-82° (aiguilles jaunes, pentane)

$\lambda_m = 324 m\mu$ $\log \epsilon = 3,82$

Analyse: $C_{15}H_{18}N_2O_2$ calc. N% 10,85
tr. N% 10,85

Spectre infra-rouge de la dicétone: (e inférieure à 1/100)

672(ff)-748(f)-853(m)-926(ff)-965(FF)-1008(F)-965(ff)-
1026(F)-1050(FF)-1134(f)-1163(m)-1245(m)-1361(F)-
1408(F)-1429(m)-1466(m)-1704(FF)-2890(FF)-2941(FF)-
3430(f).

C H A P I T R E I I I -----

Les DICETONES 1-4 à PARTIR des DERIVES de l'ACIDE LEVULIQUE

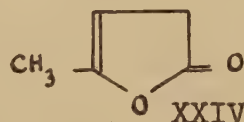
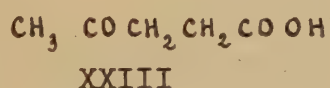
Les tentatives d'emploi de l'acide lévulique XXIII pour la synthèse des dicétones 1,4 ne sont pas nouvelles.

Hunsdiecker, signale par exemple, que l'action du chlorure de lévulyle sur les zinciques ne conduit pas au résultat escompté (95).

Cet acide étant une substance aisément accessible, il a paru intéressant de chercher à l'employer systématiquement pour la synthèse des dicétones. Tel quel, l'acide XXIII n'est pas utilisable pour des préparations utilisant les organométalliques. Il faut :

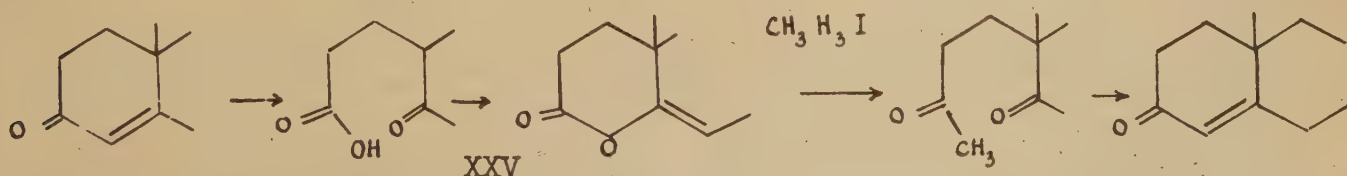
a) bloquer le groupe CO ,

b) remplacer le groupe COOH par un groupe fonctionnel réagissant avec les organométalliques en donnant des cétones. Cette double nécessité a tout d'abord conduit à remplacer l'acide lévulique par sa lactone, ou lactone angélique (XXIV):



Cette lactone est obtenue très simplement avec un excellent rendement par simple distillation de l'acide en présence d'acide phosphorique (96).

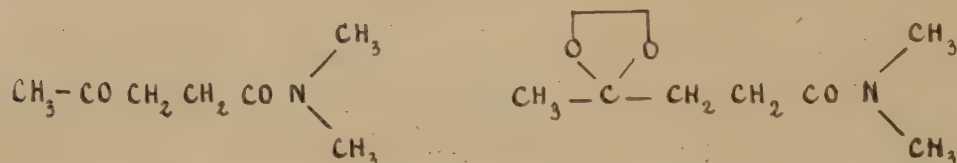
En effet, G.I. Fujimoto prépare la cholesténone marquée sur le carbone 4 par la réaction suivante :



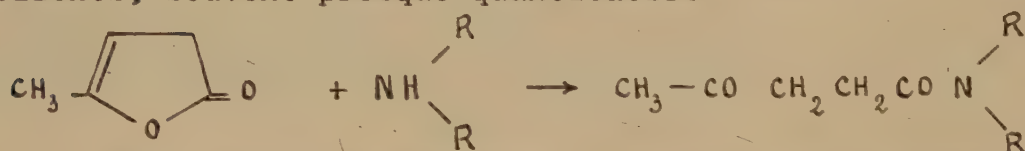
(95).- Ber. 1942-758-447. Voir cependant réf. 8.

(96).- C.I. Fujimoto. J.Am.Chem.Soc. 1951-73-1856; J.Am.Chem. Soc. 1953-75-3259; R.D.N. Heard et P. Ziegler J.Am.Chem.Soc. 1951-73-4036; E. Frachon Diplôme E.F.F. Zürich 1952.

On pouvait espérer que la lactone XXIV réagirait comme l'énol-lactone XXV. En fait, le bromure d'éthylmagnésium et la lactone angélique donnent un mélange complexe, contenant un peu d'heptanedione-2-5, comme le montrent la formation d'un p-nitrophénylpyrrole (rendement 5-8%) et la réaction du copeau de pin positive. On n'isole pas toutefois par distillation de produit défini. On a essayé sans succès, l'addition du magnésien à la lactone, ou de la lactone au magnésien, à des températures variant de -80° à $+20^{\circ}$. Cette méthode n'ayant pas donné de résultats probants, on a préparé la N-diméthylamide lévulique XXVI et bloqué la fonction cétone par formation d'un éthylène-cétal(97). XXVII



Les amines secondaires réagissent sur la lactone XXIV en donnant avec des N-alcoyl-lévulinamides, des rendements excellents, souvent presque quantitatifs



Le blocage du groupe CO, aujourd'hui classique, se fait sans difficulté.

On sait depuis longtemps que les magnésiens réagissent sur la diméthylformiamide pour donner finalement des aldéhydes avec un carbone supplémentaire (98). Cette réaction a été étendue au lithiens par Witlig (99), puis par divers auteurs (100).

Dans les mêmes conditions, les homologues supérieurs de la diméthylformiamide donnent des cétones : on a étudié à ce point de vue, les amides aromatiques (101), furoïques (102), la tétraéthylloxamide (103),

(97).- M.Eühn J. für prak.Chem. 1940-(2)-156-103. L. Williman et E.Schinz Helv.Chim.Acta. 1949-32-2151.

(98).-Bouveault Bull.Soc.Chim. 1904-(3)-31-1322; L.I.Smith et M.Bayliss J.Org.Chem.1941-6-441; on trouvera une revue générale de cette réaction dans Kharasch et Rheinmuth, Grignard reactions of non metallic substances N.Y. 1954-p.870-873.

(99).- Angewandte Chemie 1940-53-243.

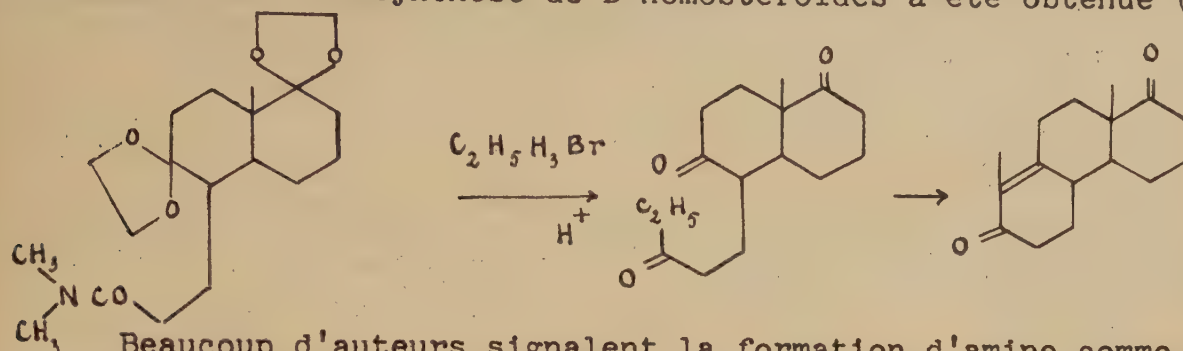
(100).- R.Adams et J.Mathieu J.Am.Chem.Soc. 1948-70-2120; H.Gilman, J.Am.Chem.Soc. 1939-81-951 ; 1946-88-427; D.A. Shirley, M.J.Danaig J.Am.Chem.Soc. 1952-74-2935.

(101).-N. Maxim Ann.Chimie 1928-(10)-9-55-111.

(102).-N.Maxim Bull.Soc.Chim.Roumanie 1930-12-33 Zentr.1930-11-3023; N.Maxim Zugravesco et Fulga Bull.Soc.Chim.1939-1339

(103).- Barre Ann.Chim. 1928-(10)-9-204-275.

la tétraéthylglutaramide (104); plus récemment, une cétone servant d'intermédiaire dans la synthèse de D-homostéroïdes a été obtenue (105):



Beaucoup d'auteurs signalent la formation d'amine comme réaction secondaire (106). D'après R. Barré (103) cette réaction parasite a lieu surtout à température élevée. On a donc ajouté l'amide au magnésien à 0° (la réaction est fort exothermique), et abandonné à la température ordinaire pendant trois ou quatre jours. Le rendement ne paraît pas sensiblement amélioré si on laisse la réaction se poursuivre plus longtemps. La combinaison magnésienne intermédiaire est très peu soluble dans l'éther, surtout pour les premiers termes. Elle est cependant un peu plus soluble dans le benzène, de sorte qu'on a avantage à opérer dans ce dernier solvant. Le rôle prépondérant de l'agitation a été signalé (101).

On n'a pas cherché à isoler la cétone éthylène cétal: on a traité le produit brut de la réaction par l'acide chlorhydrique 2 N au bain-marie pendant deux heures. Les rendements sont de l'ordre de 40 à 50%; la réaction est particulièrement avantageuse pour préparer des cétones à longue chaîne, pour lesquelles la méthode au furanne serait d'un emploi peu recommandé, étant donnée la difficulté d'accès des anhydrides d'acides gras à longue chaîne.

On a préparé de cette manière les dicétones XXVIII avec :

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_8\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, phényle,

p-tolyle (107).

(104).- Blaise C.R. 1923-313-173.

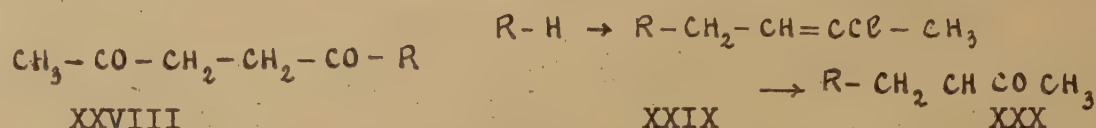
(105).- P. Wieland, H. Uberwasser, G. Anner et K. Miescher Helv. Chim. Acta. 1953-36 - 376.

(106).- Bouveault. Bl. 1904-(3)-31-1932; a aussi Kharasch réf. 99.

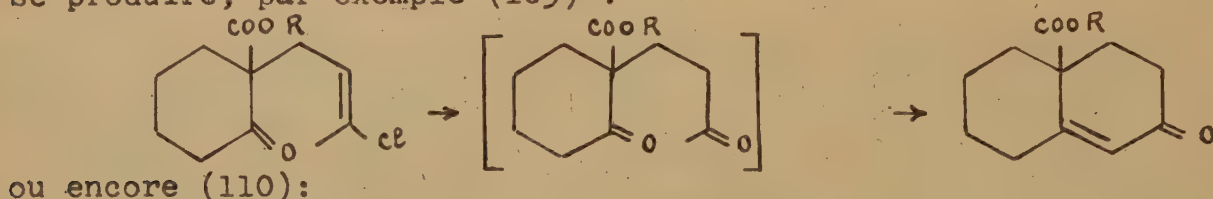
(107).- Un procédé plus élégant, mais encore insuffisamment développé pour trouver sa place ici, a également donné de bons résultats: l'acide lévulique, traité par le benzylmercaptan en présence de trifluorure de bore dans l'éther, (L.F. Fieser et M.A. Romero J. Chem. Soc. 1953-75-4716) donne presque quantitativement le dibenzylmercaptal de cet acide $\text{F} = 70^\circ$, préparé antérieurement d'une autre façon par Posner (Ber. 1901-34-2650); le méthyllithium réagit sur ce mercaptal en donnant XXXI, qu'un traitement par $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ en présence de chlorure mercurique transforme en acétonylacétone (p-nitrophénylpyrrole $\text{F} = 145^\circ$)

(fin du renvoi page suivante)

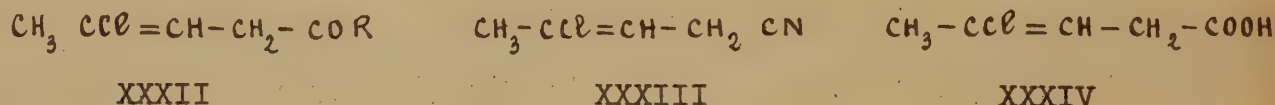
Depuis les travaux de Wichterlé (108), le dichlorobutène a été de plus en plus utilisé pour introduire dans une molécule le groupe $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$, par la suite d'opérations suivantes :



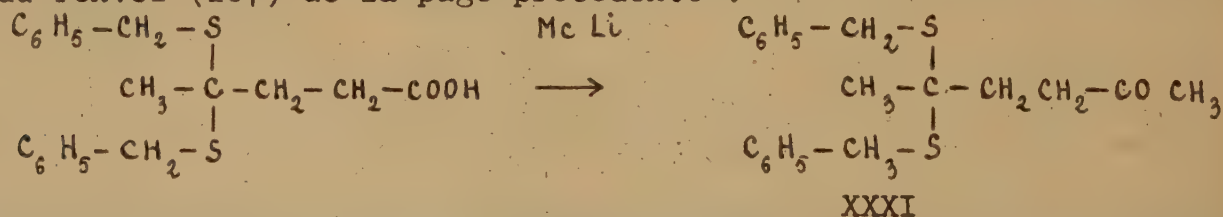
Le passage de XXIX à XXX se fait par action de l'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, des réactions secondaires peuvent se produire; par exemple (109) :



Il était donc intéressant d'examiner par analogie le comportement dans l'acide sulfurique de cétones telles que XXXII, qu'on peut rattacher aux monoénols de dicétones 1-4



fin du renvoi (107) de la page précédente :



(108.- O.Wichterlé Coll.Trav.Chim.Tchec.1947-12-93 et 101-129-1948-13-206 et 300.

(109). V. Prelog, P. Barman et M. Zimmermann H.C.A. 1949-32-1284. M. Zimmermann Thèse Bâle 1952.

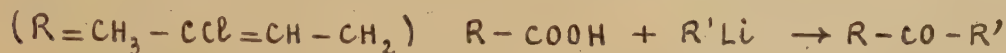
(110)S. Julia (Bull.Soc.Chim. France 1954-780.

La préparation des cétones XXXII se heurte à de grandes difficultés, en raison de leur grande instabilité : elles se polymérisent rapidement, et perdent spontanément de l'acide chlorhydrique. Il est impossible de les conserver incolores plus de quelques minutes, même après régénération de la semicarbazone, et distillation sous azote.

On a préparé les cétones XXXII avec $R=CH_3$ et C_6H_5 (III), par trois méthodes, utilisant comme produit de départ l'acide XXXIV, lui-même obtenu par hydrolyse du nitrile XXXIII (112).

Méthode A.

Action d'un lithien sur l'acide XXXIV (113)



Méthode B.

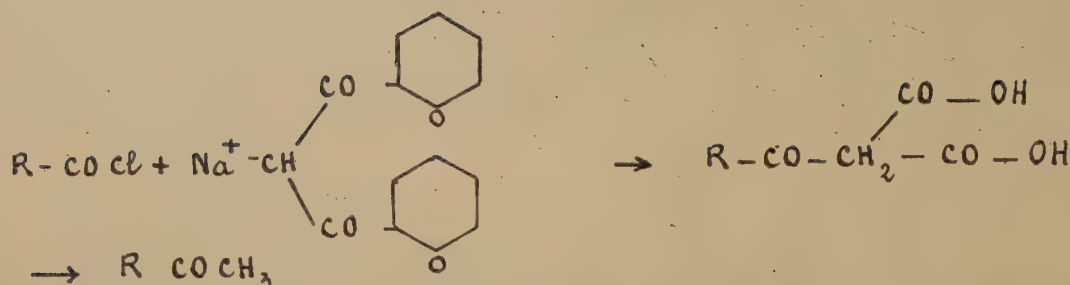
Action d'un cadmien sur le chlorure de l'acide XXXIV (114)



Méthode C.

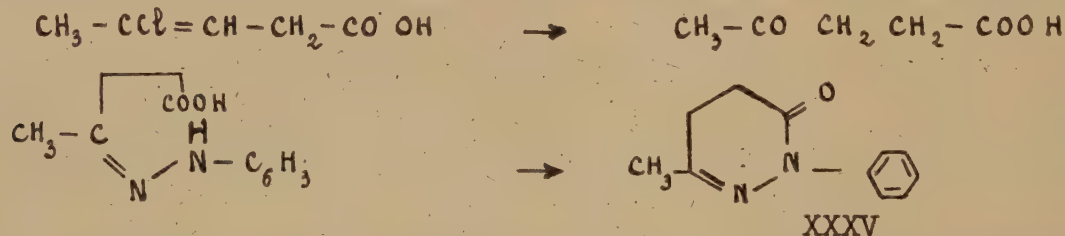
Action du chlorure de l'acide XXIV sur le malonate de tétrahydropyranyle sodé, selon Bowman (115):

-
- (111).- M. Julia et M. Fetizon C.R. 1955-240-1109.
(112).- M. Fetizon et M. Julia C.R. 1952-235-1654.
(113).- Gilman et Vaness J.Am.Chem.Soc. 1933-55-1258; Arens et van Dorp Rec.Tr.P.B.1934-35-56; C. Tegner Acta Chim.Scand. 1952-6-782 C.A. 1953-8013; voir aussi des applications de cette réaction dans : Eschenmoser et Frey Helv. 1952-35-1660; Koppeler, Stauffacher et Eschenmoser Helv. 1954-37-957; Stauffacher et Chinz Helv. 1954-37-1233 ; W.C.Dauben et J. Jiu J.Am.Chem.Soc. 1954-76-4426 et 4429; V.Thaus W Surber, D.Colombi et H.Schinz Helv. 1955-38-253; G.I. Samokhvalov, M.A.Miropolskaia, L.A. Vakalauva et N.A. Preobrajenski Zhur. obsch. Khim. 1955-25-645.
(114).- J. Cason Chem.Rev. 1947-40-15-32 ; Gilman et Nelson Rec.Tr. Ch. P.B. 1936-55-518.
(115).- R.E.Bowman et W.D. Fordham Chem. and Ind. 1951-742 ; R.E. Bowman J.Chem.Soc. 1952-3945.



Pinner et Klein (116) ont attribué la formule XXXIV à un produit $F = 103-104^\circ$, obtenu à partir du "butylchloral" en plusieurs étapes. La structure de l'acide XXXIV paraît toutefois établie.

En effet, sa préparation n'utilise que des réactions simples et bien connues. Par hydrogénation catalytique, on obtient l'acide, chloro-4-valérique, déjà connu (117). Enfin on passe aisément de XXXIV à l'acide lévulique par action de l'acide sulfurique concentré. Cet acide est caractérisé par sa 2-4- dinitrophénylhydrazone (118), sa phénylhydrazone $F = 108^\circ$ (119) et le produit de cyclisation de cette dernière $F = 107^\circ$, qui sont comparés à des échantillons authentiques

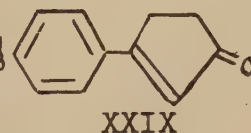
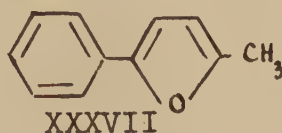
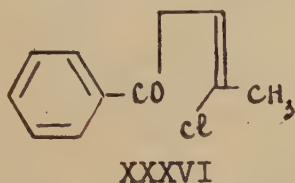


Le nitrile XXXIII paraît identique à un produit préparé autrement par Vardan'yan (120). L'ester éthylique préparé par cet auteur directement à partir du nitrile, paraît également identique à celui obtenu par estérification de XXXIV; or cet ester, traité par l'acide sulfurique concentré donne du lévulate d'éthyle (120)

La chloro-2-hexène-2-one-5 est résinifiée presque immédiatement par l'acide sulfurique concentré.

-
- (116).- Ber. 1878-11-1498; les auteurs ne donnent pas d'analyse.
 (117).- Wohlgemuth C.R. 1914-158-1577.
 (118).- $F = 206-207^\circ$ E.A. Braude et E.R.H. Jones J.Chem. Soc. 1945-498-503 ; G. Mathiesen Arch. der. Pharm. 1951-284-62; Dorian Cavallini et Nora Frontali Ricerca Sci. 1953-23-807 $F = 92^\circ$ (??) C.F.H. Allen J.Am.Chem. Soc. 1930-52-2955.
 (119).- E. Fisher Ann. 1886-236-146.
 (120).- S.A. Vardan'yan Zhur. Prikl.Khim. 1952-25-1322 indique pour le nitrile résultant de l'action du dichlorobutène sur le cyanure de sodium : $E/55=102-105$ $n_D^{22}=1,462$; pour le produit XXXIII $E/760=160^\circ$
 $E/85=114^\circ$ $n_D^{15}=1,4260$.

La phényl-1-chloro-4-hexène-3-one XXXVI est encore plus instable que cette dernière substance. Elle n'a pas pu être obtenue avec la pureté analytique; par contre, traitée par l'acide sulfurique concentrée, la cétone XXXVI a donné des produits bien définis, qu'on a pu séparer par chromatographie : le constituant le plus important est le méthyl-2-phényl-5-furanne; on isole en outre une très petite quantité de phényl-1-pentanedione-1-4 (phénacylacétone) et une quantité également très faible de phényl-3-cyclopentène-2-one-1 (XXXVII, XXXVIII et XXXIX respectivement):



Le furanne XXXVII ne peut provenir de la déshydratation de XXXVIII qui ne se forme que lors de l'hydrolyse finale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Diméthyllévulinamide.

On verse lentement en refroidissant 25 gr de diméthylamine en solution benzénique à 33 % dans une solution de 12 gr de lactone angélique (121); la réaction est très exothermique après 24 heures à la température ordinaire, on distille le benzène, et rectifie le résidu, qui est de la diméthyllévulinamide presque pure. Rendement 95% (16,8 gr).

$$E/2 = 134^{\circ} \quad E/0,7 = 100^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,4636$$

<u>Analyse:</u> $C_7 H_{13} O_2 N$	calc. C%	58,72	H%	9,15	N%	9,78
	tr. C%	58,91	H%	9,17	N%	10,01

Spectre infra-rouge : bandes du CO cétonique 1706 cm^{-1} et du CO du groupe amide à 1640 cm^{-1} ; n'a pas d'absorption intense dans la région de 3500 cm^{-1} (donc amide tertiaire); bandes 1168 cm^{-1} donc méthylcétone.

La semicarbazone assez soluble dans l'eau ne convient pas pour l'identification de cette amide.

Phénylsemicarbazone.

$$F = 153^{\circ} \text{ (corr) (alcool dilué)}$$

$$\lambda_m = 247 \text{ m}\mu \log \epsilon = 4,18 \text{ (alcool)}$$

<u>Analyse</u> : $C_{16} H_{24} O_2 N_4$	calc. N%	19,41
	tr. N%	18,57

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

$$F = 152^{\circ} 5 \text{ (corr) (CHCl}_3 / \text{MeOH) aiguilles jaunes}$$

$$\lambda_m = 361 \text{ m}\mu \log \epsilon = 4,32$$

<u>Analyse</u> : $C_{13} H_{17} O_5 N_5$	calc. N%	21,66
	tr. N%	21,68

(121).- Helberger Ann. 1949-561-215.

N-Lévilinylmorpholine.

On ajoute en refroidissant 0,9 gr de morpholine dans 1,0 gr de lactone angélique. On laisse reposer pendant 12 heures, et essore les cristaux formés, qu'on lave avec un peu d'éther de pétrole. Rendement 1,8 gr.

F = 66-67° (3 crist. du benzène/cyclohexane)

Analyse : $C_{15}H_{19}O_6N_5$ calc. C% 58,36 H% 8,16
tr. C% 58,58 H% 7,91

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

F = 160-161° (corr) ($CHCl_3$ / EtOH) aiguilles jaune-orangé

Analyse : $C_{15}H_{19}O_6N_5$ calc. N% 19,17
tr. N% 19,38

Ethylène-cétal-de la N-diméthyllévilinamide.

Dans un appareil à estérification par la méthode azéotropique, muni d'un séparateur de Dean-Stark, on introduit 100 gr de diméthyllévilinamide, 50 cc d'éthylèneglycol, 600 cc de benzène et 1 gr d'acide sulfonique. Après 24 heures de fonctionnement, la quantité théorique d'eau est séparée; on lave avec un peu de carbonate de sodium à 10%, sèche par filtration sur sulfate de sodium, et distille le benzène. On rectifie le résidu, et obtient 94 gr d'éthylène cétal.

E/2 = 146° E/10 = 113° $n_D^{18} = 1,4690$

Analyse : $C_9H_{17}O_3N$ calc. C% 57,03 H% 57,50
tr. C% 9,15 H% 9,47

Spectre infra-rouge: bande à 1644 cm^{-1} (amide); plus de bande dans la région 1700 cm^{-1} .

Acétonylacétone.

Au magnésien préparé avec 2 gr de magnésium, et 7,1 gr d'iodure de méthyle, on ajoute 9 gr de l'amide XXVII. Un précipité blanc se forme aussitôt. On agite encore pendant 5 heures à la température ordinaire, puis abandonné pendant 4 jours. On hydrolyse avec de la glace et un peu d'acide chlorhydrique, lave la couche étherée (avec très peu d'eau, évapore les solvants, reprend par 50 cc d'acide chlorhydrique 2 N, et porte au bain-marie, en agitant, pendant 2 heures. On extrait à plusieurs reprises avec de l'acétate d'éthyle, chasse le solvant. Par distillation, on obtient 1,8 gr (32%) d'acétonylacétone.

E/12 = 72-73° $n_D^{20} = 1,430$

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 145° écailles jaunes (alcool) (123)

$$\lambda_m = 308 \text{ m}\mu \log \epsilon = 3,85 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

Pas de dépression du point de fusion mélangé avec un échantillon authentique.

Heptanedione-2-5.

Obtenue dans les mêmes conditions que l'acétonylacétone. Rendement faible (complexe magnésien peu soluble). Caractérisée par son p-nitrophénylpyrrole F = 100-101°, seul ou mélangé avec un échantillon authentique.

Octanedione-2-5.

Préparée comme l'acétonylacétone. Rendement 21 %.

$$E/16 = 99-100^\circ \quad n_D^{17} = 1,4330$$

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 70° (hexane)

Seul ou mélange avec un échantillon authentique.

Undécanedione-2-5.

Préparée comme l'acétonylacétone, avec un rendement de 33%.

$$2/14 = 141^\circ \quad F = 33^\circ \quad (124)$$

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 66° (méthanol)

$$\lambda_m = 308 \text{ m}\mu \log \epsilon = 3,65$$

Analyse : C₁₇ H₂₂ O₂ N₂ calc. N% 9,78
tr. N% 9,85

(123).- Stanley J. Proc. N.S. Wales 1937-71-92; M. Fétizon et P. Baranger C.R. 1953-236-1428-1430

(124).- H. Hunsdiecker Ber. 1942-75-450 indique pour l'undécanedione E/14 = 141° . F = 33° et pour la dodécanedione E/12 = 148°
F = 40,5°.

Spectre infra-rouge.

723(m)-745(f)-824(f)-855(ff)-908(f)-974(m)-1002(m)-
1029(f)-1098(m)-1131(m)-1172(m)-1197(ff)-1230(ff)-
1280(m)-1309(F)-1370(F)-1379(F)-1418(FF)-1467(m)-1
1695(FF)-2857(FF)-2924(FF)-3413(f).

Dodécanedione-2-5.

Rendement 24 %.

F = 40-41° (méthanol) (124)

E/12 = 148-150°

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 163°

Analyse: C₁₈ H₂₄ O₂ N₂

calc. N% 9,33

tr. N% 9,30

Phényl-1-pentanedione-2-4- (phénacyclacétone).

Préparée à partir du bromure de phénylmagnésium. Rendement 40%.

E/12 = 163-165° (125) huile jaune

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 104° (alcool)

$\lambda_m = 286 \text{ m}\mu$ log $\epsilon = 4,24$ (126)

Spectre infra-rouge de la dicétone.

652(m)-691(FF)-755(FF)-781(F)-846(m)-961(F)-917(m)-
1002(FF)-1025(m)-1068(F)-1104(ff)-1161(F)-1181(f)-
1212(F)-1242(F)-1304(ff)-1325(ff)-1362(F)-1403(F)-
1453(F)-1481(ff)-1499(ff)-1590(m)-1603(F)-1692(FF)-
1721(FF)-2924(F)-3040(F).

I-p-tolyl-pentanedione-I-4.

Préparée à partir du bromure de p-tolylmagnésium. Rendement 36 %.

F = 52° (pentane) (127).

(125).- Borsche et Fels Ber. 1906-39-1926 E/12 = 161°.

(126).- Helberger Ann. 1936-522-269 F = 104°.

(127).- Helberger Ann.1936-522-269 donne F= 52° pour un produit préparé par action du chlorure de lévulyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

N-p-nitrophénylpyrrole.

F = 129° (isooctane) prismes oranges

Analyse: $C_{13}H_{16}N_2O_2$ calc. N% 9,58
tr. N% 9,66

$\lambda_m = 284 \text{ m}\mu \log \epsilon = 4,24 \text{ (CHCl}_3\text{)}$

Spectre infra-rouge solution dans CCl_4 . Bandes du groupe carbonyle à 1675 cm^{-1} et 1706 cm^{-1} .

Chloro-4-pentène-3-nitrile-1 (XXIX).

On chauffe doucement au bain d'huile 125 gr de dichlorobutène fraîchement distillé avec 100 gr de cyanure cuivreux pulvérisé bien sec. Quand la température du bain atteint 140° environ, le dichlorobutène commence à refluxer; une vive réaction se déclenche bientôt. On retire le bain; la réaction se poursuit d'elle-même. Quand elle est calmée, on reprend le chauffage pendant 45 minutes à 130°, laisse refroidir, et distille directement le nitrile au vide de la trompe. On rectifie ensuite soigneusement. Après une petite quantité de dichlorobutène (12 gr) E/30 = 50-55°, on recueille 88 gr de nitrile (88% en tenant compte du dichlorobutène récupéré).

E/12 = 76° E/85 = 114° E/60 = 160° $n_D^{15,6} = 1,4620$

Liquide d'odeur écoeurante, qui brunit rapidement à l'air, mais qui est très bien stabilisé par une trace d'hydroquinone.

Analyse : C_5H_6NO calc. C% 52,36 H% 5,45 N% 12,16
tr. C% 51,26 H% 5,19 N% 12,12

Chloro-4-pentène-3-oïque.

115 gr de nitrile sont chauffés à reflux avec 300 cc d'acide chlorhydrique concentré. Après quelques minutes, la réaction se poursuit d'elle-même. Quand elle est calmée, on reprend le chauffage pendant deux heures. Après extraction au benzène, séchage et distillation, on obtient 75-83 gr (56-61 %) d'acide. Un échantillon redistillé pour analyse a les constantes physiques suivantes :

E/11 = 122° $n_D^{15} = 1,4710$ F = 23°

Odeur désagréable. Après quelques jours, le liquide perd spontanément de l'acide chlorhydrique et brunit. Pas de maximum d'absorption dans l'ultra-violet.

Spectre infra-rouge. Forte absorption entre 2400 et 3550 cm^{-1} . Bande du groupe $COOH$ à 1710 cm^{-1} . Aucune absorption entre 1429 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} . Forte bande à 1429 cm^{-1} (déformation CH).

Analyse: $C_3H_7O_2Cl$ calc. C% 44,66 H% 5,42
tr. C% 44,70 H% 5,24

Le sel de 8-benzyl-iso-thiouronium est préparé à partir de l'acide neutralisé au bicarbonate de sodium (le carbonate cause une réaction vive avec noircissement).

F = 145° (alcool dilué)

; Analyse: $C_{13}H_{17}O_2SCl$ calc. N% 9,30
tr. N% 9,32

Chlorure de chloro-pentène-oile.

40 gr d'acide et 60 cc de chlorure de thionyle sont chauffés au bain-marie pendant 1 heure. On distille l'excès de chlorure de thionyle, et rectifie le résidu. On obtient 36 gr de chlorure d'acide (80%). Liquide incolore, d'odeur très désagréable.

E/35 = 81-82°.

Chloro-4-pentène-3-amide.

Préparée à partir du chlorure d'acide et d'ammoniaque concentré. Aiguilles blanches. F = 83° (H_2O)

Analyse: C_5H_8ONCl calc. N% 10,25
tr. N% 10,43

N-phényl-chloro-4-pentène-3-amide.

Préparée à partir du chlorure d'acide et d'aniline.

F = 95° (isooctane) . Aiguilles blanches.

Analyse: $C_{11}H_{12}ONCl$ calc. N% 6,68
tr. N% 6,72

Acide chloro-4-valérique.

5 gr d'acide chloro-4-pentène-3-oïque sont réduits catalytiquement à pression et température ordinaire dans l'acétate d'éthyle en présence de 250 mg de palladium/ CO_2Ca 10 %. On fixe ainsi 850 cc d' H_2 en deux heures. L'acide chlorovalérique obtenu (4,50 gr, 90 %) est un liquide d'odeur repoussante, analogue à celle de l'acide valérique.

E/2 = 94° $n_D^{17} = 1,4342$ (117)

Amide. par l'intermédiaire du chlorure d'acide F = 79°.

Sel de 8-benzyl-iso-thiouronium.

F = 147° (alcool dilué)

Analyse: $C_{13}H_{19}O_2Scl$

calc. N% 9,25

tr. N% 9,38

Acide lévulique.

1,40 gr d'acide chloro-4-pentène-3-oïque et 8 cc d'acide sulfurique concentré sont mélangés et laissés à 0° pendant 2 heures. Il se dégage de l'acide chlorhydrique.

On verse sur un peu de glace pilée, extrait au benzène une dizaine de fois par fractions de 15 cc, évapore le solvant, et reprend par une solution alcoolique de chlorhydrate. de 2-4 dinitrophénylhydrazine (réactif de Brady).

Après 5 cristallisations on obtient la 2-4-dinitrophénylhydrazone de l'acide lévulique, F = 206-207° ($CHCl_3/EtOH$) seul ou mélangé avec un échantillon authentique.

En répétant la même opération, mais en traitant le résidu de distillation de la solution benzénique, par la phénylhydrazine en solution acétique, on obtient la phénylhydrazone de l'acide l'évulique, (F = 108° 7 cristallisations de l'éthanol) (pas de dépression du point de fusion mélangé avec un échantillon authentique).

230 mg de cette phénylhydrazone sont chauffés à 180° pendant 15 minutes. Après 6 cristallisations du benzène, on obtient la pyridazinone XXXV F = 107°, seule ou mélangée avec un échantillon authentique.

Chloro-2-hexène-2-one-5 (XXXII; $R=CH_3$)

a) Méthode A.

On prépare une solution éthérée de méthyllithium à partir de 28,4 gr d'iodure de méthyle et 4 gr de lithium, coupé en petits morceaux. On obtient ainsi 0,12 mol de méthyllithium (acidimétrie). On ajoute en 15 minutes 6,70 gr d'acide chloro-4-pentène-3-oïque (0,05 mol). Après une demi-heure à la température ordinaire, on hydrolyse par de la glace pilée contenant 8,5 cc d'acide acétique glacial, de sorte que quand l'hydrolyse est terminée, la solution est pratiquement neutre. Après le traitement habituel, on isole 0,80 gr (12 %) de cétone E/20 = 79-82°.

b) Méthode B.

On prépare une solution benzénique de diméthylcadmium par la méthode usuelle à partir de 30 gr d'iodure de méthyle (par l'intermédiaire du magnésien).

On refroidit par de l'eau glacée et ajoute en deux heures 30,0 gr de chlorure d'acide chloro-4-pentène-3-oïque. Quand l'addition est terminée, on continue à agiter pendant une heure à la température ordinaire. L'odeur du chlorure d'acide a alors pratiquement disparu. On hydrolyse par de l'acide chlorhydrique et de la glace pilée, lave la couche organique à l'eau, sèche et distille. On obtient 5,28 gr de cétone (20%) $E/20 = 78-81^\circ$.

c) Méthode C.

On ajoute lentement en refroidissant par un bain d'eau 21 gr d'acide malonique bien sec dans un mélange de 62 gr de dihydropyranne et 200 cc de benzène, contenant une goutte d'acide sulfurique concentré. Après 4 heures à la température ordinaire, on chasse le benzène et le dihydropyranne en excès sous vide, la température du bain ne dépassant pas 35° . Le liquide résiduel, jaune clair et visqueux est dilué par 100 cc de benzène, et ajouté goutte à goutte à une suspension de 4,5 gr de sodium en poudre. La température est maintenue entre 20 et 22° ; l'addition dure 30 minutes. On continue à agiter pendant 45 minutes, puis ajoute 30 gr de chlorurepentenoyle dans 40 cc de benzène, en maintenant la température au-dessous de 10° . On laisse reposer toute la nuit. On ajoute 20 cc d'acide acétique, et chauffe doucement au bain-marie. Quand le dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir, lave avec un peu d'eau, sèche, rectifie. On prend la fraction $E/15 = 65-80^\circ$, qui pèse 20 gr. On prépare la semicarbazone de la totalité de cette fraction par la méthode habituelle. On la recrystallise trois fois au méthanol dilué, $F = 164^\circ$.

La totalité de la semicarbazone ainsi préparée est agitée avec 100 cc d'acide chlorhydrique 20% et 300 cc de ligroïne ($E = 100-120^\circ$) au bain-marie jusqu'à disparition des cristaux. On extrait la phase aqueuse avec un peu de benzène, réunit les couches organiques, lave à l'eau, au bicarbonate de soude dilué, puis à l'eau, sèche, chasse les solvants, et rectifie. On obtient ainsi 10 gr (35%) de cétone pure.

$$E/16 = 77^\circ \quad n_D^{17} = 1,4558$$

<u>Analyse</u> : C_6H_9OCl	calc. C% 54,33	H% 6,61
	tr. - C% 54,01	H% 6,59

Liquide incolore, d'odeur forte, qui jaunit en quelques minutes et se résinifie rapidement. L'analyse a été effectuée immédiatement après la distillation.

Semicarbazone. $F = 164^\circ$

$$\lambda_m = 227 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 4,19$$

La semicarbazone, préparée à partir de la cétone régénérée est identique à la semicarbazone obtenue à partir de la cétone brute, ce qui prouve que le passage de la semicarbazone à la cétone se fait sans modification de structure.

Analyse: $C_7H_{12}ON_3Cl$ Calc. C% 44,83 H% 6,38 N% 22,16
tr. C% 44,34 H% 6,27 N% 21,97

La cétone (1,0 gr) traitée par l'acide sulfurique concentré, (5 cc) donne un dégagement d'acide chlorhydrique, et des résines abondantes. On ne peut isoler de produits définis.

Chloro-4-pentène-3-phényl-1-one-1.

Préparée à partir du phényllithium et de l'acide XXXIV. Rendement 15 %.

Par action du chlorure du même acide sur le diphenylcadmium, on obtient un rendement de 17 %.

Cette cétone est souillée de diphenyle, qu'on ne peut séparer par distillation.

Huile très instable; elle n'a pu être analysée.

$E/0,8 = 89-92^\circ$ $E/2 = 102-104^\circ$ $n_D^{18} = 1,505$.

Les dérivés usuels de la fonction cétone sont également instables : la 2-4-dinitrophénylhydrazone est résinifiée au cours de la chromatographie.

On a pu préparer une phénylsemicarbazone : $F = 210-212^\circ$ (isopropanol).

Analyse: $C_{18}H_{18}ON_3Cl$ calc. C% 65,96 H% 5,53
tr. C% 64,72 H% 5,82

Action de l'acide sulfurique sur la cétone.

0,8 gr de cétone et 10 cc d'acide sulfurique sont abandonnés pendant 3 heures à 0° . On verse sur de la glace pilée, extrait au benzène, lave jusqu'à neutralité, sèche, chasse le solvant. Le résidu huileux est repris par 20 cc d'hexane ($E = 69^\circ$), qu'on distille de nouveau, afin d'enlever tout le benzène. On reprend par 100 cc d'hexane pur et chromatographie sur alumine. On sépare des fractions de 20 cc.

Eluant	Numéro de la fraction	Poids	Observations
HEXANE	1-2-3	"	F = 41-42°
	3-4-5	120 mg	
	6-7		
	8-9		
	10-11	"	
HEXANE BENZENE 1 : 1	11-12-13	28 mg	huile jaune (126)
	14-15	"	
BENZENE	16-17-18-19	"	
BENZENE/ETHER 10 : 1	20-21	"	cristaux blancs F = 68-70°
	22-23-24	12 mg	
	25-26-27	"	
ETHER	28-29-30-31	"	

Le constituant le plus abondant, après deux cristallisations du pentane donne un produit blanc, d'odeur agréable, F= 42° seul ou mélangé avec un échantillon authentique de méthyl-2-phényl-5-furanne.

L'huile jaune donne un spectre infra-rouge exactement superposable à celui de la phénacylacétone authentique.

Le troisième constituant isolé, recristallisé de quelques gouttes de benzène, donne des cristaux blancs F=81°, qui ne donnent pas de dépression de point/avec la phényl-3-cyclopentène-2-one-1.
de fusion

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

**" EFFET DE LA DISTRIBUTION ELECTRONIQUE
D'UN SUBSTITUANT SUR LES VITESSES DE REACTION "**

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juin 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. PERES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Jean SARRAILH

